

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} M. HUETZ-AUBERT

1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION A LA MESURE DES CHALEURS SPÉCIFIQUES
DES GAZ ET DES VAPEURS

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LA DISPERSION DES ONDES ACOUSTIQUES DANS LES GAZ MONOATOMIQUES

Soutenues le 7 Février 1956, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. RIBAUD	Président.
		CABANNES	Examineurs.
		THIRY	
		AUBERT	

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M^{me} M. HUETZ-AUBERT

1^{re} THÈSE

CONTRIBUTION A LA MESURE DES CHALEURS SPÉCIFIQUES
DES GAZ ET DES VAPEURS

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LA DISPERSION DES ONDES ACOUSTIQUES DANS LES GAZ MONOATOMIQUES

Soutenues le 7 Février 1956, devant la Commission d'Examen

<i>Jury</i> {	MM. RIBAUD	<i>Président.</i>
	CABANNES	<i>Examineurs.</i>
	THIRY	
	AUBERT	

ÉCRITURE

CONTRIBUTION
A LA MESURE DES CHALEURS SPÉCIFIQUES
DES GAZ ET DES VAPEURS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	GALLIEN	T	Embryologie.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
R. LÉVY	T	Physiologie comparée.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.).
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie-Physique.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale.	THIELLIER	T	Physique du globe.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	AUDUBERT	T	Électrochimie.
JOB	T	Chimie générale.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
PRENANT	T	Anatom. et Histol. comparées.	GRIVET	T	Radio-électricité.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	QUELET	T	Chimie organique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
M ^{me} JOLIOT-CURIE	T	Physique nucléaire et radio-activité.	JUNG	T	Pétrographie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	TRILLAT	T	Chimie-Physique.
CABANNES	T	Recherches physiques.	WIEMANN	T	Chimie organique structurale.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Phys. céleste.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la géométrie.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	M. PRUVOST	T	Géologie.
WYART	T	Minéralogie.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	HOCART	T	Minéralogie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITE	T	Chimie générale.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
FAVARD	T	Mécanique générale.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
COULOMB	T	Physique du globe.	SCHWARTZ	T	Méthode math. de la Physique.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	MALAVARD	T	Aviation.
P. DRACH	T	Zoologie.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
KASTLER	T	Physique.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
EPHRUSSI	T	Génétique.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
LUCAS	T	Physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	MARÉCHAL	T	Optique théor. et appliquée.
MAX MORAND	T	Physique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
SOLEILLET	T	Physique.	CHADEFAUD	T	Botanique.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
DANJON	T	Astronomie.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.	ESCLANGON	T	Physique (P.C.B.).
JANET	T	Mécanique analytique et mécanique céleste.	LELONG	T	Mathématiques générales.
PETIT	T	Biologie maritime.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
			FRANÇON	T	Physique (M.P.C.).
			GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
			GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
			PISOT	T	Calcul des probabilités.
			E. ROCH	T	Géologie.
			TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
			ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.

Secrétaire général Ch. MONIER

A mon oncle,

Monsieur M. AUBERT

*Maître de Conférences honoraire
à la Faculté des Sciences de Paris.*

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
NOTATIONS	1
INTRODUCTION.....	5

PREMIÈRE PARTIE

POSITION DU PROBLÈME

CHAPITRE PREMIER

Les déterminations des chaleurs spécifiques des gaz

I,1	Les déterminations théoriques des chaleurs spécifiques à la pression 0 à partir de la Mécanique statistique classique	11
I,2	Les déterminations des chaleurs spécifiques à la pression 0 à partir de la Mécanique quantique et des données spectroscopiques.....	13
I,3	Les déterminations thermodynamiques des chaleurs spécifiques	21

CHAPITRE II

Les équations d'état ou surfaces caractéristiques

Incidence du choix d'une relation $f(p, v, \Theta) = 0$ sur les chaleurs spécifiques

II,1	Les équations d'état envisagées	27
II,2	Emploi des équations d'état	31
II,3	Justification des équations d'état choisies	36

CHAPITRE III

Les méthodes thermodynamiques de mesure de χ_s ou de β_s

Passage à γ

III,1	Exposé des méthodes	51
III,2	Examen comparatif des méthodes de déterminations directes de χ_s , β_s ou Γ	59
	Conclusion de la première partie	67

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODE CHOISIE POUR DÉTERMINER $\chi_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$

RÉALISATIONS

CHAPITRE IV

Utilisation d'un oscillateur mécanique pour provoquer des compressions
et détente isentropiques

Relation entre la période propre et $[\chi_s]_a$

PAGES

IV,1	Principe de la méthode	71
IV,2	Calcul d'erreur	75
IV,3	Critères d'établissement des paramètres pour un appareil supposé adiabatique	78
IV,4	Imperfections de l'oscillateur — Corrections éventuelles sur $[\chi_s]_a$	83

CHAPITRE V

Cas d'un phénomène non rigoureusement adiabatique

Passage de $[\chi_s]_a$ à χ_s

V,1	Échanges de chaleur entre le gaz et les parois supposées isothermes	93
V,2	Échanges de chaleur entre le gaz et certaines fractions de paroi soumises à un échauffement localisé	98

CHAPITRE VI

Les montages expérimentaux

VI,1	L'oscillateur asservi	106
VI,2	L'oscillateur auto-entretenu	117
	Conclusion de la deuxième partie	125

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS

CHAPITRE VII

Méthode d'asservissement

Résultats obtenus pour le benzène, l'hexane et l'heptane à l'état de vapeur

	PAGES
VII,1 Détermination des pulsations ω_p et Ω_p	131
VII,2 Calcul de χ_Θ	132
VII,3 Calcul de χ_s et de γ	133
VII,4 Comparaison avec d'autres résultats	136

CHAPITRE VIII

Méthode d'auto-entretien

Résultats pour l'air, H_2 , CO_2 , N_2O , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}

VIII,1 Caractéristiques des appareils et gaz employés	139
VIII,2 Détermination de $\left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ — Correction d'adiabaticité $\Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ et valeurs de $\frac{1}{\chi_s}$, C_p , C_v — Extrapolations à la pression nulle et valeurs de C_{p_0} , C_{v_0} , γ_0	141
VIII,3 Précision des résultats	145
VIII,4 Discussion des résultats	147
CONCLUSION GÉNÉRALE	161
APPENDICE I. — Précision des mesures dans les différentes méthodes de détermination de χ_s , β_s ou Γ	169
APPENDICE II. — Les phénomènes d'hystérèse capillaire	173
BIBLIOGRAPHIE	180

NOTATIONS

1. — NOTATIONS GÉNÉRALES COMMUNES AUX TROIS PARTIES

Θ	Température en degré absolu.
Θ_c	Température critique, $\Theta_r = \frac{\Theta}{\Theta_c}$ = température réduite.
p	Pression.
p_c	Pression critique, $p_r = \frac{p}{p_c}$ = pression réduite.
v	Volume spécifique du gaz.
V	Volume moléculaire du gaz.
C_p, c_p	Respectivement chaleurs moléculaire et spécifique à pression constante du gaz.
C_v, c_v	Respectivement chaleurs moléculaire et spécifique à volume constant du gaz.
C_{p_0}, C_{v_0}	Respectivement chaleurs moléculaires à pression constante et à volume constant, pour $p = 0$.
$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	Rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant du gaz.
γ_0	Rapport des chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant, pour $p = 0$.
Γ	Coefficient obtenu à la place de γ , lorsqu'on adopte pour équation d'état $pV = R \Theta$.
$[\Delta C_p]_0^p, [\Delta C_v]_0^p, [\Delta \gamma]_0^p$..	Variations de C_p, C_v, γ depuis $p = 0$ jusqu'à p .
$\chi_\Theta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\Theta$	Coefficient de compressibilité isotherme.
$\chi_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$	Coefficient de compressibilité isentropique.
$\beta_v = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v$	Coefficient d'augmentation de pression isochore.
$\beta_s = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_s$	Coefficient d'augmentation de pression isentropique.
$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \Theta} \right)_p$	Coefficient de dilatation isobare.
t	Variable temps.
g	Accélération de la pesanteur = 981,0 cm/s/s.
u	Célérité du son dans les gaz.

2. — NOTATIONS SPÉCIFIQUES DE LA PREMIÈRE PARTIE

R	Constante des gaz parfaits = 1,9872 cal/mol-g/degé; = 8,3146 ergs/mol-g/degé.
$\rho = \frac{1}{v}$	Masse spécifique du gaz.
M	Masse moléculaire du gaz.
Θ_R	Température caractéristique de rotation.
L	Chaleur latente de vaporisation.
F	Pression de vapeur saturante.

3. — NOTATIONS SPÉCIFIQUES DE LA DEUXIÈME PARTIE

R	Rayon du tube contenant l'oscillateur, Φ = diamètre.
M	Masse de l'oscillateur (dans la méthode employée M = masse du mercure).
ρ	Masse spécifique de l'oscillateur (dans la méthode employée ρ = masse spécifique du mercure).
L	Longueur de l'oscillateur (longueur moyenne de la colonne liquide de mercure).
V_1^0, V_2^0	Volumes des ballons au repos; $V_0 = \frac{V_1^0 + V_2^0}{2}$.
V_1, V_2	Volumes des ballons à un instant donné au cours des oscillations.
v_1, v_2	Volumes spécifiques du gaz des ballons à un instant donné au cours des oscillations.
R_s	Rayon des ballons; $V_0 = \frac{4}{3} \pi R_s^3$.
p_0	Pression initiale dans les ballons.
p_1, p_2	Pression dans les ballons à un instant donné au cours des oscillations.
Ω_p	Pulsation propre qu'aurait l'oscillateur libre s'il était rigoureusement conservatif et pour des amplitudes infinitement petites.
Ω	Pulsation mesurée.
Ω_A	Pulsation qu'aurait l'oscillateur, s'il n'intervenait, comme seule perturbation, que les termes non linéaires en p .
Ω_v	Pulsation qu'aurait l'oscillateur, s'il n'intervenait, comme seule perturbation, que la viscosité.
Ω_H	Pulsation qu'aurait l'oscillateur, s'il n'intervenait, comme seule perturbation, que l'hystérèse capillaire.

Toutes les pulsations ci-dessus sont relatives au cas des ballons fermés. Les périodes correspondantes sont désignées par T , $T_p = \frac{2\pi}{\Omega_p}$, etc. En remplaçant Ω par ω dans les définitions ci-dessus, on obtient ces mêmes pulsations dans le cas des ballons ouverts ω_p , ω , etc., et les périodes sont alors désignées par τ , $\tau_p = \frac{2\pi}{\omega_p}$, etc.

Ω_a	Pulsation du système d'asservissement dans le cas des oscillations forcées.
z	Cote du sommet du ménisque de mercure, le plan de référence étant le plan tangent aux ménisques au repos.
A	Amplitudes du sommet du ménisque d'une façon générale.
A_m	Amplitudes du sommet du ménisque, soit au cours de la première pseudo-période (cas du mouvement libre), soit pour toutes les périodes (cas du mouvement auto-entretenu, deux impulsions), soit à la résonance (cas des oscillations forcées).
A_c	Amplitudes du sommet du ménisque dans le cas des oscillations capillaires à bords collés.
$\left[\frac{1}{\gamma_s} \right]_a$	Valeur que l'on obtiendrait pour $\frac{1}{\gamma_s}$ si l'on pouvait supposer les détentes et compressions rigoureusement adiabatiques.
$\Delta \left[\frac{1}{\gamma_s} \right]_a$	Correction nécessaire pour passer de $\left[\frac{1}{\gamma_s} \right]_a$ à $\left[\frac{1}{\gamma_s} \right]$.
ρ_g	Masse spécifique du gaz.
k	Pouvoir conducteur spécifique du gaz.
b	Coefficient tel que $b^2 = \frac{c_v \rho_g \Omega_p}{2k}$.
$\lambda_v T_v$	Décrément logarithmique des oscillations libres supposées amorties par la viscosité seule.
$\nu = \frac{\eta}{\rho}$	Viscosité cinématique du mercure.
ε	Coefficient d'amortissement dans le cas de l'oscillateur asservi.
σ	Tension superficielle du mercure.
θ_M	Angle de raccordement du ménisque de mercure, lorsque le liquide monte dans le tube en U.
θ_D	Angle de raccordement du ménisque de mercure, lorsque le liquide descend dans le tube en U.
θ_{M_L} et θ_{D_L}	Valeurs limites respectives des angles θ_M et θ_D .
F_H	Force capillaire s'exerçant sur l'oscillateur liquide.

INTRODUCTION

LES CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ LEUR DÉFINITION — LEUR INTÉRÊT

Nous rappellerons tout d'abord la définition d'une chaleur spécifique vraie c . Étant donné l'unité de masse d'un corps à la température Θ , on élève sa température de $d\Theta$, en lui fournissant une quantité de chaleur dQ telle que :

$$(0,1) \quad c = \frac{dQ}{d\Theta},$$

p ou v variant suivant une loi imposée.

Deux cas particuliers sont surtout intéressants à considérer :

a) l'évolution se fait à volume constant. Nous désignerons par $c_v = \left(\frac{dQ}{d\Theta}\right)_v$ la chaleur spécifique vraie correspondante à la température Θ ; c'est une fonction de Θ et de v ;

b) l'évolution se fait à pression constante. Soit $c_p = \left(\frac{dQ}{d\Theta}\right)_p$ la chaleur spécifique vraie correspondante qui est une fonction de Θ et de p .

Nous réserverons la notation C_v et C_p aux chaleurs moléculaires :

$$C_p = Mc_p, \quad C_v = Mc_v,$$

M étant la masse moléculaire du corps considéré.

Enfin nous définirons, par opposition aux chaleurs vraies, spécifiques ou moléculaires, des chaleurs moyennes entre les températures Θ et Θ_0 :

$$(0,2) \quad c^{\Theta_0\Theta} = \frac{Q^{\Theta_0\Theta}}{\Theta - \Theta_0}.$$

Le passage de (0,1) à (0,2) résulte immédiatement des définitions précédentes :

$$(0,3) \quad c = \frac{dQ^{\Theta_0\Theta}}{d\Theta} = c^{\Theta_0\Theta} + [\Theta - \Theta_0] \frac{dc^{\Theta_0\Theta}}{d\Theta},$$

$$(0,4) \quad c^{\Theta_0\Theta} = \frac{\int_{\Theta_0}^{\Theta} c d\Theta}{\Theta - \Theta_0}.$$

Dans tout ce travail, nous ne considérerons que les chaleurs à volume constant ou à pression constante que nous affecterons de l'indice v ou p respectivement. Sauf spécification contraire, nous parlerons par abréviation de chaleurs spécifiques ou moléculaires, étant entendu qu'il s'agit des chaleurs vraies.

Intérêt des déterminations thermodynamiques de c_p et de c_v pour les gaz.

Jointes à la connaissance d'une équation d'état, les valeurs de c_p et c_v déterminent entièrement le comportement thermodynamique d'un gaz. De plus, ces deux paramètres se rattachent au domaine de la physique théorique et à celui des applications techniques.

Les travaux de NERNST, GIBBS, HELMHOLTZ, ont introduit les fonctions thermodynamiques qui permettent l'étude du comportement d'un système donné : l'énergie interne U , l'enthalpie H , l'entropie S , les potentiels thermodynamiques F et G respectivement à volume constant et à pression constante, s'obtiennent à partir des chaleurs spécifiques supposées connues en fonction de Θ . On a par exemple :

$$(0,5) \quad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \Theta} \right)_v, \quad c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \Theta} \right)_p.$$

Des quadratures donneront les variations ΔU et ΔH entre deux températures Θ_1 et Θ_2 et la variation d'entropie dans le cas de transformations réversibles :

$$(0,6) \quad S_2 - S_1 = \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \frac{c_v d\Theta}{\Theta}.$$

De là, on passe aux variations d'énergie libre $F = U - \Theta S$, d'enthalpie libre $G = H - \Theta S$, à l'affinité $\mathcal{A} = -\Delta G$ et au calcul des constantes d'équilibre K_p de la loi d'action de masse, $\mathcal{A}^0 = R \Theta \log K_p$, en considérant l'état standard (fluides à la pression atmosphérique obéissant à $pV = R \Theta$).

Par ailleurs, l'absorption d'énergie calorifique se retrouve, à l'échelle moléculaire, répartie entre les différents degrés de liberté, sous forme d'énergie de translation, de rotation, d'oscillation, etc., qui apparaissent à des températures caractéristiques bien déterminées. En dehors des gaz monoatomiques où n'intervient, dans un domaine de température étendu, que la seule énergie de translation, une étude thermodynamique des variations de c_p et c_v en fonction de Θ est nécessaire; on recoupe ainsi les données spectroscopiques à partir desquelles on peut déterminer l'énergie des vibrations principales intramoléculaires. Ces calculs sont du reste très délicats, les différentes énergies n'étant pas additives, et très complexes pour les molécules de forte atomicité vu le nombre des vibrations possibles; il y en a déjà trente pour le benzène à température ordinaire. De plus, l'intervention de forces intermoléculaires, difficile à chiffrer, fait que les seuls calculs sûrs et précis sont ceux où cet effet perturbateur disparaît, c'est-à-dire, quand la pression tend vers 0. Une extrapolation à $p = 0$ des valeurs de c_p et c_v , obtenues par voie thermodynamique, donc une étude en fonction de la pression, semble également souhaitable.



Si l'on en revient à la considération simplement macroscopique d'un gaz, on retrouve c_p et c_v , figurant en général par leur rapport, $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, dans tous les phénomènes d'écoulement. γ est lié à la vitesse de propagation $\mathcal{U}$ des ondes acoustiques par la relation :

$$(0,7) \quad \mathcal{U}^2 = -\gamma v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta.$$

A cette vitesse se rapporte tout le calcul d'un écoulement en soufflerie trans-ou supersonique. Encore, en ce cas, le problème est-il très circonscrit, vu le petit nombre de gaz réellement utilisés et les faibles variations de température extrême qui restent de l'ordre d'une cinquantaine de degrés autour de 300° K. C'est jusque vers 1 000° K qu'il faut étendre l'étude des variations de c_p et c_v pour aborder les écoulements dans les tuyères de réacteur. Mais ce sont naturellement les techniciens du moteur à combustion classique qui formuleront le plus d'exigences. On doit, dans ce cas, suivre la compression rapide d'une masse gazeuse complexe d'air et de vapeurs d'hydrocarbures dans un intervalle de température de 1 000° et dans un domaine de pression du simple au décuple.

L'absence presque totale de données expérimentales d'ordre thermodynamique sur les chaleurs spécifiques des hydrocarbures dans ces limites de température et de pression conduit à des solutions empiriques et même paradoxales. Il est, par exemple, curieux de voir les chercheurs fonder sur la formule (0,7) une importante méthode de détermination expérimentale de γ par la mesure de la vitesse d'ondes sonores ou ultrasonores, pendant que les ingénieurs, faute de mieux, utilisent cette même formule... pour calculer $\mathcal{U}$, en adoptant systématiquement la valeur 1,4 pour γ .

De même, la détermination du rendement ρ est liée, on le sait, à la compression volumétrique du moteur ε par la relation :

$$(0,8) \quad \rho = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}.$$

On adopte le plus souvent une valeur constante de γ pour tout l'intervalle de température et de pression en assimilant le mélange air-hydrocarbure à l'air, alors que γ varie du simple au double.

Cet aperçu rapide et éclectique qui emprunte ses exemples à la physique théorique, à la thermodynamique chimique et à la technique des moteurs thermiques, illustre la manière dont les deux paramètres c_p et c_v s'introduisent dans le domaine général de nos connaissances et l'intérêt des méthodes de mesures directes, sûres et étendues, pour les déterminer.

PREMIÈRE PARTIE

INTÉRÊT DES MESURES DU RAPPORT $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ POUR LA DÉTERMINATION DES CHALEURS SPÉCIFIQUES

POSITION DU PROBLÈME

La connaissance de $\gamma_\Theta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\Theta$: comparaison entre quelques équations d'état

Les mesures de $\gamma_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$: examen critique des différentes méthodes

LES DÉTERMINATIONS DES CHALEURS SPÉCIFIQUES DES GAZ

I,1 LES DÉTERMINATIONS THÉORIQUES DES CHALEURS SPÉCIFIQUES A LA PRESSION 0 A PARTIR DE LA MÉCANIQUE STATISTIQUE CLASSIQUE

Le théorème de l'équipartition de l'énergie de MAXWELL conduit aux relations suivantes pour les chaleurs moléculaires, lorsqu'on peut négliger les forces intermoléculaires, c'est-à-dire lorsque $p = 0$, $v = \infty$:

$$\begin{aligned} C_{v\infty} &= (t + r + 2s) \frac{R}{2} = (6n - t - r) \frac{R}{2}; \\ (I,1) \quad C_{p_0} &= (t + r + 2s + 2) \frac{R}{2} = (6n - t - r + 2) \frac{R}{2}; \\ \gamma_0 &= 1 + \frac{2}{6n - t - r}, \end{aligned}$$

l'indice 0 rappelant que le gaz est à l'état parfait $p = 0$. n est le nombre d'atomes de la molécule, t , r , s respectivement le nombre de degrés de liberté de translation, de rotation et de vibration : $t = 3$, $r = 2$ pour les molécules linéaires, $r = 3$ pour les molécules non linéaires et $s = 3n - (t + r)$. Le tableau I résume les valeurs théoriques de C_{p_0} , $C_{v\infty}$, γ_0 (formule I,1), selon l'atomicité du gaz considéré.

TABEAU I

		$C_{v\infty}$	C_{p_0}	γ_0
Monoatomiques, $n = 1$, $t = 3$, $r = 0$	Gaz rares, métaux alcalins	3	5	1,67
Diatomiques, $n = 2$, $t = 3$, $r = 2$	H ₂ , O ₂ , Cl ₂ , etc.	7	9	1,285
Triatomiques linéaires, $n = 3$, $t = 3$, $r = 2$	CO ₂ , CS ₂ , N ₂ O, etc.	13	15	1,152
Triatomiques non linéaires, $n = 3$, $t = 3$, $r = 3$	H ₂ O, SO ₂ , NO ₂ , etc.	12	14	1,165
Tétraatomiques non linéaires, $n = 4$, $t = 3$, $r = 3$	NH ₃ , etc.	18	20	1,11
Pentaatomiques non linéaires, $n = 5$, $t = 3$, $r = 3$	CH ₄ , etc.	24	26	1,082

(1) Les deux premiers paragraphes de ce chapitre sont consacrés à des rappels de notions classiques et comportent de larges emprunts à des ouvrages généraux, [I], [II], [III], [IV].

Ces valeurs ne sont pas conformes aux résultats expérimentaux. En particulier, elles ne rendent pas compte des variations constatées des chaleurs spécifiques avec la température. D'autre part, à température ordinaire, pour certains gaz, tout se passe comme si les degrés de liberté d'oscillations n'intervenaient pas. En effet, en ce cas on aurait :

	$C_{v\infty}$	C_{p_0}	γ_0
Diatomiques ou polyatomiques linéaires, $t = 3, r = 2, s = 0$	5	7	1,40
Polyatomiques non linéaires, $t = 3, r = 3, s = 0$	6	8	1,333

valeurs sensiblement égales à celles trouvées expérimentalement pour N_2 , O_2 , H_2 , ou pour NH_3 , CH_4 , etc. Enfin, les formules (I,1) ne sont valables que dans les domaines où l'énergie électronique n'intervient pas.

La Mécanique statistique classique est donc insuffisante pour la détermination des chaleurs spécifiques à pression 0. Une des hypothèses sur laquelle elle est fondée, la variation continue de l'énergie, doit être abandonnée et les calculs repris sur la base des statistiques quantiques.

Cependant, les formules (I,1) sont valables lorsque $\frac{1}{2} k \Theta$, k constante de BOLTZMANN, dépasse le quantum $h \nu$ de l'énergie considérée.

Ceci est pratiquement réalisé à toute température pour l'énergie de translation des molécules quelconques, car le quantum $h \nu$ correspondant est extrêmement faible; c'est ainsi que pour l'hydrogène la fréquence de collisions des molécules est inférieure à $\nu = 10^{10} \text{ s}^{-1}$. Les formules (I,1) sont donc applicables dès que :

$$\frac{1}{2} k \Theta > h \nu, \quad \text{soit} \quad \Theta > 1^\circ \text{ K.}$$

Mais, à des températures si basses, même si le corps est gazeux, il est trop près de la liquéfaction pour qu'on puisse négliger les forces de VAN DER WAALS. On peut donc considérer l'énergie de translation comme non quantifiée pour le calcul des chaleurs spécifiques. En particulier, pour ceux des monoatomiques qui ne possèdent qu'un niveau électronique, gaz rares par exemple, l'énergie totale se confond avec celle de translation et les valeurs de la première ligne du tableau I concordent avec l'expérience.

C'est aussi le cas de toutes les formes d'énergie à hautes températures. Les valeurs du tableau I sont les limites vers lesquelles tendent C_{p_0} , $C_{v\infty}$, γ_0 , pour tous les gaz. Toutefois, certains phénomènes plus complexes, comme la distension de la molécule

tournante et la non-harmonicité des oscillations de la molécule vibrante, compatibles tant avec la théorie classique qu'avec les théories quantiques, perturbent légèrement le schéma idéal ci-dessus décrit.

1,2 LES DÉTERMINATIONS DES CHALEURS SPÉCIFIQUES A LA PRESSION 0 A PARTIR DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE ET DES DONNÉES SPECTROSCOPIQUES

La statistique classique n'est donc applicable qu'à certains monoatomiques à toutes les températures et, pour les autres gaz, qu'au cas particulier des températures élevées. On peut aller plus loin grâce à la Mécanique quantique appliquée à l'interprétation des données spectroscopiques, qui, comme on le sait, fournissent les températures caractéristiques et précisent les poids statistiques.

Conservant la formule de BOLTZMANN et négligeant toujours les forces intermoléculaires, on étudiera les contributions supposées autonomes en première approximation, C_r , C_s , C_e , des énergies de rotation, de vibration et de saut électronique respectivement, à la chaleur totale C_v , puis les perturbations introduites sur C_v par les interactions réciproques de ces différents degrés de liberté.

1,2.1 Théorie du calcul des chaleurs C_r , C_s , C_e .

1,2.1.1 CHALEUR DE ROTATION C_r .

1° Cas des diatomiques.

Le rotateur sphérique constitué par la molécule diatomique est caractérisé par le quantum l et par l'énergie :

$$(I,2) \quad E_l = l(l+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I},$$

I étant le moment d'inertie de la molécule par rapport à l'axe de rotation.

Le poids statistique étant $(2l+1)$, la probabilité pour que la molécule ait l'énergie de rotation E_l est :

$$(2l+1) e^{-\frac{E_l}{k\Theta}}$$

et l'énergie moyenne de la molécule est :

$$(I,3) \quad \bar{E}_r = \frac{\sum (2l+1) E_l e^{-\frac{E_l}{k\Theta}}}{\sum (2l+1) e^{-\frac{E_l}{k\Theta}}} = k\Theta_R \frac{\sum (2l+1) l(l+1) e^{-\frac{l(l+1)\Theta_R}{\Theta}}}{\sum (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\Theta_R}{\Theta}}}$$

où $\Theta_R = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$ est la température caractéristique de rotation.

La sommation s'effectue de façon différente selon les molécules :

— pour les molécules diatomiques à facteur de symétrie égal à 1, cas de deux atomes différents, l prend toutes les valeurs 0, 1, 2;

— pour les diatomiques dont le facteur de symétrie est 2, exemptes de spins nucléaires, on a :

— soit : $l = 0, 2, 4, \dots$;

— soit : $l = 1, 3, 5, \dots$;

— les molécules diatomiques à facteur de symétrie égal à 2, dont les atomes ont un spin nucléaire i , doivent être considérées comme des mélanges de molécules symétriques ortho ($l = 1, 3, 5, \dots$) et de molécules antisymétriques para ($l = 0, 2, 4, \dots$) de poids statistiques p_s et p_a . Si les atomes ont une masse atomique paire, en première approximation :

$$p_s = 2i + 1, \quad p_a = (i + 1)(2i + 1);$$

si les atomes ont une masse atomique impaire :

$$p_s = (i + 1)(2i + 1), \quad p_a = i(2i + 1).$$

De (I,3), on déduit :

$$U_r = N E_r = R \Theta_R \frac{\sum (2l + 1) l(l + 1) e^{-l(l + 1) \frac{\Theta_R}{\Theta}}}{\sum (2l + 1) e^{-l(l + 1) \frac{\Theta_R}{\Theta}}}$$

et la chaleur de rotation :

$$(I,4) \quad C_r = \frac{dU_r}{d\Theta} = R \frac{\Theta_R^2}{\Theta^2} \times \left[\frac{\sum l^2(l + 1)^2(2l + 1) e^{-l(l + 1) \frac{\Theta_R}{\Theta}}}{\sum (2l + 1) e^{-l(l + 1) \frac{\Theta_R}{\Theta}}} - \left(\frac{\sum l(l + 1)(2l + 1) e^{-l(l + 1) \frac{\Theta_R}{\Theta}}}{\sum (2l + 1) e^{-l(l + 1) \frac{\Theta_R}{\Theta}}} \right)^2 \right].$$

On montre que C_r tend vers R aux températures suffisamment élevées dès que : $\Theta \gg \Theta_R$, soit $\Theta \gg 5 \Theta_R$ (fig. 1). Or, Θ_R étant de l'ordre du degré, sauf pour H_2 pour lequel $\Theta_R = 85^\circ K$, à toutes les températures où le corps est gazeux, on aura :

$$C_r = R.$$

2° Cas des polyatomiques.

Le principe est le même; on remplace I par un moment d'inertie moyen :

$$(I,5) \quad I = \sqrt[3]{I_1 I_2 I_3}.$$

Les facteurs de symétrie, dont on déduit les valeurs à adopter pour l dans les sommations, sont très variables : 1 pour $N_2 O$, 2 pour CO_2 , 4 pour $C_2 H_4$, 12 pour CH_4 , 18 pour $C_2 H_6$, etc. Leur connaissance constitue une des principales difficultés du calcul. Les températures caractéristiques étant inférieures à $1^\circ K$, à température ordinaire, on a toujours :

$$\begin{aligned} C_r &= R && \text{pour les molécules linéaires,} \\ C_r &= \frac{3}{2} R && \text{pour les molécules non linéaires.} \end{aligned}$$

I,2.1.2 CHALEUR DE VIBRATION C_v .

1° Cas des diatomiques.

Assimilant la molécule diatomique à un oscillateur linéaire de fréquence ν , l'énergie de l'état de quantum ν est :

$$(I,6) \quad E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h \nu.$$

Le poids statistique est 1, quelle que soit la valeur de ν .

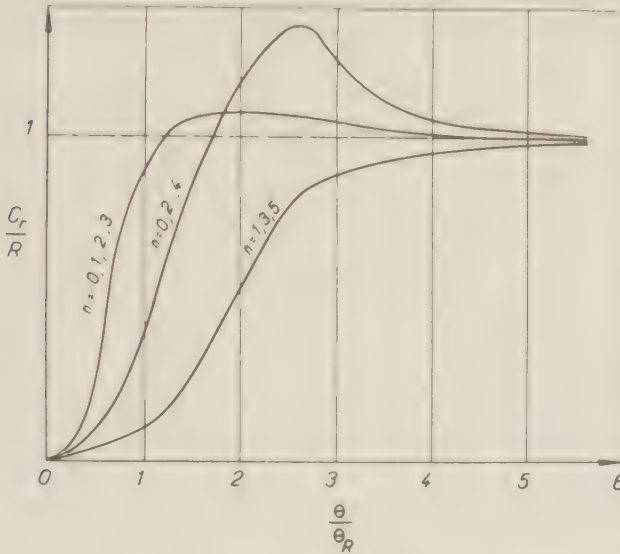


Fig. 1. — Chaleur de rotation C_r en fonction de θ

La probabilité de cet état est donc :

$$e^{-\frac{E_\nu}{k\Theta}} = e^{-(2\nu+1)\frac{h\nu}{2k\Theta}},$$

$\Theta_s = \frac{h\nu}{k}$ est la température caractéristique de vibration. La valeur moyenne de l'énergie d'un oscillateur est :

$$(I,7) \quad \bar{E}_s = \frac{k\Theta_s}{2} \frac{\sum_0^\infty (2\nu+1) e^{-(2\nu+1)\frac{\Theta_s}{2\Theta}}}{\sum_0^\infty e^{-(2\nu+1)\frac{\Theta_s}{2\Theta}}} = k\Theta_s \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\Theta_s}{\Theta}} - 1} \right].$$

Soit, pour une molécule-gramme :

$$U_s = N\bar{E}_s = R\Theta_s \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\Theta_s}{\Theta}} - 1} \right]$$

et :

$$(I,8) \quad C_s = \frac{dU_s}{d\Theta} = R \frac{\Theta_s^2}{\Theta^2} \frac{e^{\frac{\Theta_s}{\Theta}}}{\left(\frac{\Theta_s}{\Theta} e^{\frac{\Theta_s}{\Theta}} - 1\right)^2} = R F\left(\frac{\Theta_s}{\Theta}\right)$$

$F\left(\frac{\Theta_s}{\Theta}\right)$ étant la fonction d'EINSTEIN. D'après (I,8), C_s ne dépend que de $\frac{\Theta_s}{\Theta}$; d'où la courbe 2 valable pour tous les corps. Pour Θ tendant vers l'infini, C_s tend vers R ; pratiquement pour $\Theta = \Theta_s$, $C_s = 0,92 R$ (fig. 2). Mais les températures caractéristiques de vibration sont bien supérieures à 2 000° K, sauf pour les gaz lourds, Cl_2 , Br_2 , I_2 et pour O_2 , et, par conséquent, à température ordinaire, ceux-ci mis à part, l'influence sur les chaleurs spécifiques de la vibration est négligeable.

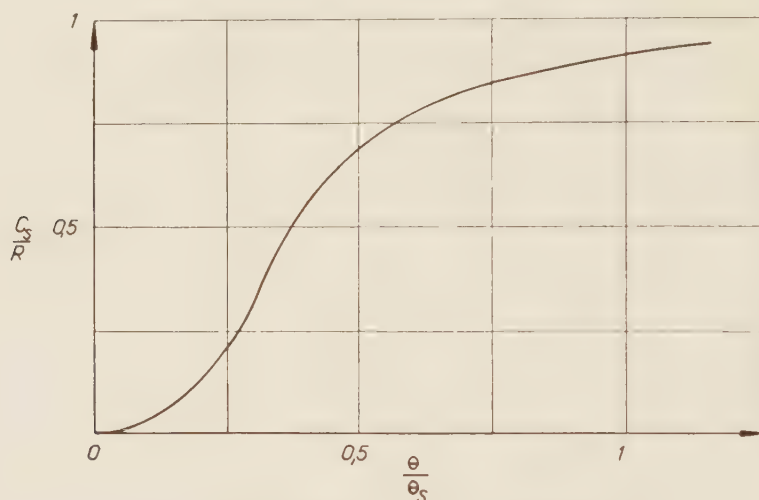


Fig. 2. — Chaleur de vibration C_s en fonction de Θ

2° Cas des polyatomiques.

Plusieurs vibrations sont alors possibles : trois pour CO_2 , cinq pour $C_2 H_2$, etc. Les températures caractéristiques sont plus basses et la chaleur de vibration intervient dès la température ordinaire.

Pour CO_2 par exemple, en première approximation, à température ordinaire :

$$(I,9) \quad C_v = R \left[\frac{5}{2} + 2 F\left(\frac{960}{\Theta}\right) + F\left(\frac{1\ 830}{\Theta}\right) + F\left(\frac{3\ 280}{\Theta}\right) \right].$$

Le facteur 2 correspond à la vibration transversale.

I,2.1.3 CHALEUR ÉLECTRONIQUE C_e .

Dans toutes les molécules monoatomiques ou polyatomiques, il se produit des sauts quantiques résultant du passage d'électrons sur des orbites externes. Appelons Δe la valeur de l'énergie nécessaire à une molécule pour ce saut et définissons

une température caractéristique électronique $\Theta_e = \frac{\Delta e}{k}$. La probabilité qu'a une molécule d'atteindre le niveau électronique supérieur est :

$$pe^{-\frac{\Theta_e}{\Theta}},$$

p étant le poids statistique de ce niveau. Admettons que ce niveau intervienne seul et soit p_0 le poids statistique relatif à la molécule normale :

$$(I,10) \quad E_e = \frac{\Delta e p e^{-\frac{\Theta_e}{\Theta}}}{p_0 + p e^{-\frac{\Theta_e}{\Theta}}} = k \Theta_e \frac{p e^{-\frac{\Theta_e}{\Theta}}}{p_0 + p e^{-\frac{\Theta_e}{\Theta}}}$$

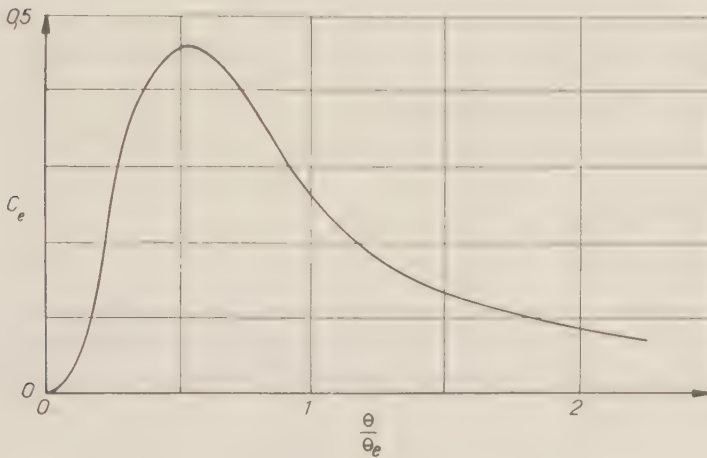


Fig. 3. — Chaleur électronique C_e en fonction de Θ

et, par conséquent :

$$(I,11) \quad C_e = R \frac{p_0}{p} \frac{\left(\frac{\Theta_e}{\Theta} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_e}{\Theta}}}{\frac{p_0}{p} + e^{-\frac{\Theta_e}{\Theta}}}$$

C_e ne dépend que de $\frac{\Theta_e}{\Theta}$; d'où la courbe 3 valable pour tous les gaz (fig. 3).

Les températures caractéristiques sont très variables. Les molécules peuvent posséder plusieurs niveaux électroniques; en ce cas, la formule (I,10) prend la forme :

$$E_e = \frac{\sum \Delta e p e^{-\frac{\Theta_e}{\Theta}}}{\sum p e^{-\frac{\Theta_e}{\Theta}}}$$

Seuls les gaz rares et certaines vapeurs métalliques ne possèdent qu'un niveau.

Aux températures ordinaires :

— si Θ_e est très bas, il ne subsiste de C_e qu'une fraction négligeable (dès que $\Theta \neq 5 \Theta_e$);

— si Θ_e est de l'ordre de 1 260° K (cas de Cl_2), le gaz possède une chaleur électronique de l'ordre de 0,05 C_v .

1.2.2 Influence des interactions.

Si les chaleurs étaient C_r , C_s , C_e et restaient sans influence les unes sur les autres, on aurait :

$$(1,12) \quad C_v = \frac{3}{2} R + C_r + C_s + C_e,$$

formule qui constitue une première approximation.

En fait, deux phénomènes modifient les valeurs des trois derniers termes :

— la distension de la molécule;

— l'anharmonicité des oscillations.

1° Cas des diatomiques.

a) Distension.

Dans leur mouvement de rotation, les atomes, primitivement à la distance $2 r_0$, s'écartent l'un de l'autre; d'où une énergie potentielle supplémentaire dont on peut donner, en première approximation, l'expression suivante, pour une molécule :

$$E_d = \frac{k^2 \Theta^2}{a r_0^2}.$$

Soit, pour l'ensemble des molécules :

$$(1,13) \quad C_d = \frac{R k \Theta}{\pi^2 \nu^2 I}.$$

ν étant la fréquence de vibration, C_d est donc proportionnel à Θ , le facteur de proportionnalité étant très faible ($3,5 \cdot 10^{-5}$ pour H_2).

En fait, ce calcul n'est qu'approximatif, car, si la rotation entraîne la distension, cette dernière perturbe le moment d'inertie I . Les calculs plus rigoureux remplaçant E_l donné par (1,2) par une formule différente telle que :

$$(1,2 \text{ bis}) \quad E_l = A l(l+1) + B l^2(l+1)$$

où A et B sont des constantes déterminées par des mesures spectroscopiques.

b) Anharmonicité.

La théorie d'EINSTEIN suppose les vibrations harmoniques de fréquence ν , c'est-à-dire la force de rappel proportionnelle à $r - r_0$, la distance $2 r_0$ étant celle qui

sépare les deux atomes à l'équilibre et $2r$ celle à un instant donné au cours des oscillations. Donc, en ce cas, E_s est proportionnelle à $\frac{(r-r_0)^2}{2}$ (parabole A de la fig. 4); E_0 est l'énergie minimum correspondant à l'état de base $r = r_0$.

En réalité, la courbe B de la figure 4 représente réellement E_s fonction de r . L'expression (I,6) doit être remplacée, ε étant une constante, par :

$$(I,6 \text{ bis}) \quad E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu \left[1 - \varepsilon \left(v + \frac{1}{2}\right)\right].$$

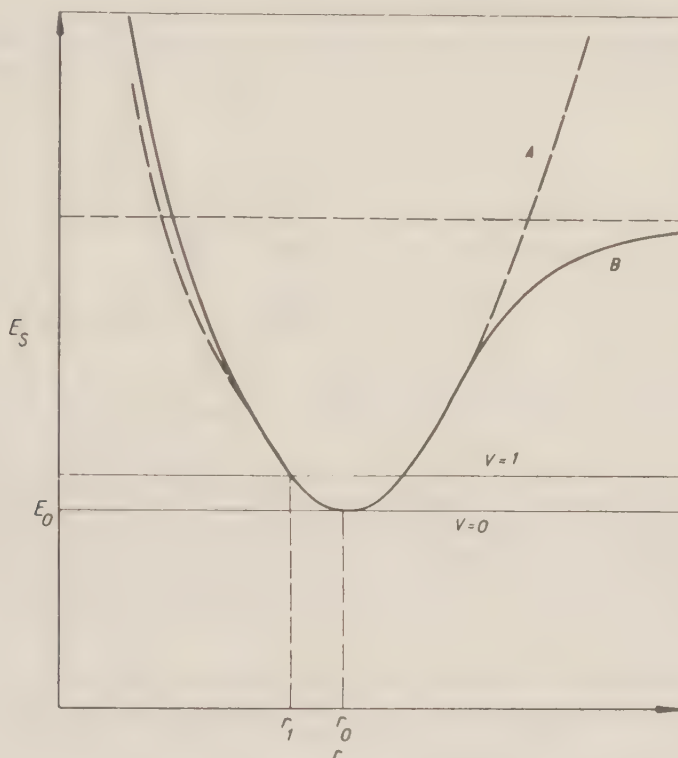


Fig. 4. — Énergie de vibration E_s en fonction de r

La correction qui en résulte pour C_s a été calculée pour certains gaz; elle croît beaucoup plus vite que Θ à cause du terme en v^2 dans (I,6 bis).

L'influence de la distension et de l'anharmonicité sur C_v pour les diatomiques s'obtiendra donc en remplaçant dans (I,12) C_r et C_s par leurs valeurs corrigées; en première approximation C_r corrigée = $C_r + C_d$.

2° Cas des polyatomiques.

La rotation entraîne une déformation d'ensemble de la molécule et les vibrations réagissent les unes sur les autres. Pour CO_2 , par exemple, il existe deux températures caractéristiques de vibration :

$$\Theta_s = 1\,830^\circ \text{ K} \quad \text{et} \quad \Theta_s = 960^\circ \text{ K},$$

la première étant sensiblement le double de l'autre; d'où une résonance entre la première vibration et l'harmonique 2 de la seconde, résonance qui complique le calcul et augmente la valeur de la correction (3 % pour CO_2).

Ces défauts d'anharmonicité ou de distension sont difficiles à chiffrer dans les cas plus complexes.

Le principe du calcul complet de C_v est alors le suivant :

— par la spectroscopie, on obtient l'énergie correspondant au niveau défini par les nombres quantiques l, v, e , pour la rotation, la vibration et l'état électronique respectivement et le poids statistique de ce niveau, $p_{l,v,e}$;

— l'énergie moyenne d'une molécule s'écrit alors, d'après la formule de BOLTZMANN :

$$(I,14) \quad E = \frac{\sum p_{l,v,e} E_{l,v,e} e^{-\frac{E_{l,v,e}}{k\Theta}}}{\sum p_{l,v,e} e^{-\frac{E_{l,v,e}}{k\Theta}}}.$$

D'où C_v :

$$(I,15) \quad C_v = \frac{3}{2} R + N \frac{dE}{d\Theta},$$

$\frac{3}{2} R$ exprimant toujours l'énergie de translation.

Les calculs développés, en particulier par GIAUQUE [1], et JOHNSTON [2], sont généralement longs et les simplifications ne portent que sur les procédés de sommation. Ils ont été appliqués à des molécules relativement simples telles que CO_2 , GIAUQUE et EGAR [3], H_2O , GORDON et BARNES [4], CH_4 , VOLD [5], CS_2 , CROSS [6]. La précision des résultats sur C_v est de l'ordre de 1 % à 3 % suivant les cas.

On pourrait donc conclure de ce rappel de notions classiques que les chaleurs spécifiques peuvent s'atteindre à l'exclusion de raisonnement ou d'expériences thermodynamiques.

Tel est bien le cas des monoatomiques à plusieurs niveaux électroniques, pour lesquels nous n'avons pas cru devoir conserver la statistique de MAXWELL, et des diatomiques; la précision des déterminations est encore de 1 %, ce qu'on peut considérer comme très acceptable.

Pour les polyatomiques, l'interprétation des données spectroscopiques dans le cadre de la Mécanique quantique se heurte rapidement à de grosses difficultés dont nous rappelons les principales :

- incertitude sur le moment d'inertie moyen de la molécule;
- symétries délicates à déterminer;
- complexité des interactions vibration-rotation;

— corrections dues aux résonances entre plusieurs vibrations, à l'anharmonicité et à la distension, de plus en plus schématisées quand l'atomicité croît.

De tout cela résulte une précision sur les chaleurs spécifiques qui ne dépasse 3 % que pour certains triatomiques étudiés de façon approfondie : CO_2 , H_2O , etc.

Il reste à étendre dans tout le domaine des pressions, les résultats que l'on peut considérer comme acquis à $p = 0$, ce qui relie étroitement C_p et C_v à la connaissance d'une équation d'état (voir formules 1,20 et 1,21). Nous verrons ultérieurement que ce problème est loin d'être résolu d'une manière définitive, même si l'on y introduit les représentations théoriques récentes fondées sur les forces intermoléculaires de LONDON. Cette carence limite à des pressions voisines de 0 les résultats qui font l'objet de ce paragraphe.

Le champ reste donc ouvert aux déterminations de C_p , C_v , par voie purement thermodynamique. Cependant, les résultats, déjà acquis pour les mono- ou diatomiques à pression nulle, constituent une référence parfaitement sûre qu'on peut prendre éventuellement comme test pour juger des autres méthodes.

I,3 LES DÉTERMINATIONS THERMODYNAMIQUES DES CHALEURS SPÉCIFIQUES

I,3.1 Les déterminations directes.

c_p et c_v , étant des quantités de chaleur rapportées à l'élévation de température correspondante, peuvent se mesurer par voie calorimétrique.

I,3.1.1 DÉTERMINATION DE c_p .

Impossible pour les solides, cette détermination reste, pour les gaz, très délicate et peu précise, la capacité calorifique du contenant étant toujours très supérieure à celle du contenu; cette caractéristique entraîne conjointement une grande inertie thermique, grâce à laquelle on peut espérer produire brutalement une certaine quantité de chaleur au sein du gaz et terminer la mesure avant un échauffement sensible du récipient. La précision des mesures réside donc dans la rapidité d'exécution.

La méthode différentielle de TRAUTZ [7] permet de comparer la chaleur spécifique vraie d'un gaz quelconque, pris aux conditions de température et de pression voisines des conditions normales à celle d'un gaz étalon, l'air ou l'argon en général. Bien que très limitée, la méthode ne paraît pas susceptible d'une précision supérieure à 2 %.

Les méthodes d'explosion donnent les chaleurs moyennes entre la température initiale d'un mélange combustible et la température maxima atteinte au cours de la combustion. Bien qu'elles sortent du cadre de ce travail, limité aux chaleurs vraies, nous signalons que ce sont les seules capables de nous donner des indications pour les températures supérieures à 1 500° C avec une précision de l'ordre de 5 %.

I,3.1.2 DÉTERMINATION DE c_p .

Beaucoup plus sûre que la précédente, la technique expérimentale consiste à faire passer le courant gazeux à étudier dans un échangeur thermique. On mesure la quantité de chaleur perdue dans celui-ci et l'abaissement de température correspondant

du gaz. Les différentes méthodes ne diffèrent que par la manière de mesurer la température. Elles sont, en général, grevées de deux inconvénients : la masse du gaz à utiliser est relativement grande, d'une part; les mesures sous pression variable restent, d'autre part, très délicates. En dehors de cela, les résultats obtenus sont beaucoup plus sûrs et précis que ceux relatifs à c_v .

Signalons simplement la méthode des mélanges de REGNAULT, relative à des chaleurs spécifiques moyennes, celle électrique de SCHEEL et HEUSE, utilisée aussi, en particulier, par KNOBLAUCH et KOCH [8] sur la vapeur d'eau surchauffée, OSBORNE [9] sur l'ammoniaque, pour détailler un peu plus la méthode préconisée par BLACKETT, HENRY et RIDEAL [10]. Un tube étroit est soumis à des écarts de température symétriques par rapport à son milieu. Un débit gazeux intérieur rompt cette symétrie et la théorie montre que la différence de température entre deux points du tube est proportionnelle à la vitesse de l'écoulement et à la chaleur spécifique c_p du gaz. Les débits doivent être suffisamment lents pour que les pertes de charge n'introduisent pas de différence de pression sensible entre l'amont et l'aval. C'est la méthode qui paraît, à l'heure actuelle, être la plus souple et permettre d'étendre le domaine température-pression. La précision est de l'ordre de 1 % selon les auteurs.

Les méthodes dérivées de celles de LÜMMER et PRINGSHEIM pour la mesure de γ peuvent aussi être considérées comme des mesures de c_p . On les trouvera décrites paragraphe III,1.2.1, c) dans le groupe des méthodes de mesure de γ ; la mesure de c_p exige dans ce cas, en effet, de connaître $\left(\frac{\partial \Theta}{\partial v}\right)_p$, donc l'équation d'état, alors que les mesures calorimétriques directes de c_p se suffisent à elles-mêmes.

Pour conclure sur l'efficacité de ces mesures directes par la voie calorimétrique, *a priori* toute naturelle pour déterminer les chaleurs spécifiques, on obtient en fait avec précision et sécurité seulement c_p . Reste la possibilité de déterminer indirectement une relation entre les deux chaleurs spécifiques par des moyens plus détournés.

I,3.2 Les déterminations de $c_p - c_v$ et de $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$.

I,3.2.1 $c_p - c_v$.

La mesure repose sur la connaissance du réseau d'isothermes du gaz ou sur son expression mathématique, grâce aux relations classiques :

$$(I,16) \quad c_p - c_v = \Theta \left(\frac{\partial v}{\partial \Theta} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v = \frac{-\Theta \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta},$$

ou à ses formes équivalentes :

$$(I,17) \quad c_p - c_v = -p^2 v \Theta \frac{1}{p^2} \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v^2 \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\Theta,$$

$$(I,18) \quad c_p - c_v = p^2 v \Theta \beta_v^2 \chi_\Theta.$$

Nous définissons ainsi le coefficient de compression isotherme χ_Θ et le coefficient d'augmentation de pression isochore β_v :

$$(I,19) \quad \chi_\Theta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\Theta, \quad \beta_v = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v,$$

tandis que nous appellerons désormais α_p la quantité $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \Theta} \right)_p$.

On remarquera qu'en toute rigueur le problème de détermination des chaleurs spécifiques pourrait être considéré comme résolu à partir de l'équation $f(p, v, \Theta) = 0$ sans passer par c_p et $c_p - c_v$, grâce aux relations :

$$(I,20) \quad c_{p'} = c_p - \Theta \int_p^{p'} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial \Theta^2} \right)_p dp;$$

$$(I,21) \quad c_{v'} = c_v + \Theta \int_v^{v'} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \Theta^2} \right)_v dv.$$

Il suffirait de déterminer les chaleurs spécifiques c_p ou c_v à toutes les températures à une seule pression pour clore la question. Or les mesures spectroscopiques donnent c_p quand p tend vers 0. En fait, la recherche d'une équation d'état, comme la construction expérimentale d'un réseau d'isothermes du reste, n'aboutit jamais qu'à des résultats approchés. On peut, à la rigueur, se fier aux valeurs de $\left(\frac{\partial v}{\partial \Theta} \right)_p$ et de $\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v$ si l'on se place loin des conditions de liquéfaction et nettement au-dessus des constantes critiques et les utiliser dans la relation (I,16). La précision obtenue sur les dérivées secondes $\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \Theta^2} \right)_p$ et $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \Theta^2} \right)_v$ jointe à l'intégration graphique que supposent les expressions (I,20) et (I,21) rend illusoire tout calcul direct de c_p et de c_v par ces relations (voir chap. II).

Néanmoins la mesure de $c_p - c_v$ par la construction du réseau d'isothermes, jointe à des déterminations calorimétriques de c_p pour plusieurs pressions voisines les unes des autres, constitue une solution du problème. Malheureusement cette dernière mesure quoique précise est grevée de sujétions qui en limitent l'emploi.

$$I,3.2.2 \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v}.$$

Une autre possibilité, d'emploi plus souple et sans limitation, consiste à remplacer la mesure de c_p par celle du rapport $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$. Ce dernier intervient, en effet, dans toutes les transformations isentropiques et la gamme des paramètres physiques qui peuvent servir de base à une méthode de mesure est extrêmement étendue : vitesse de propagation du son ou des ultra-sons, résistance de rayonnement d'un haut-parleur, compression par un piston, etc. Ces phénomènes permettent l'étude des variations d'un couple de variables, $p - v$, $p - \Theta$, plus rarement, $v - \Theta$, au cours de détente isentropiques et isochores. On peut ainsi mesurer les expressions $\left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$, $\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_s$, $\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v$,

respectivement. Or, on sait que γ , défini comme le rapport des chaleurs spécifiques, est donné par les expressions classiques :

$$(I,22) \quad \gamma = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_{\Theta}}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s} = \frac{\chi_{\Theta}}{\chi_s}$$

et :

$$(I,23) \quad \gamma = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_s}{\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_s - \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_v} = \frac{\beta_s}{\beta_s - \beta_v}.$$

Naturellement, les différentes méthodes improprement qualifiées de mesures de γ , fournissent en fait, soit χ_s , soit β_s . On atteint ensuite γ en tirant χ_{Θ} ou β_v de l'équation d'état. On se rappellera que l'application d'une formule du genre $p v^{\gamma} = \text{constante}$, appliquée à une transformation isentropique, implique la connaissance d'une équation d'état valable, celle des gaz parfaits en la circonstance.

Là encore, une seule mesure suffirait en théorie, pour une température fixée à l'avance, la relation $f(p, v, \Theta)$ donnant les variations de γ avec p . On peut en effet écrire, en utilisant (I,20) et (I,21) :

$$(I,24) \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{c_p - c_{p'} + c_{p'}}{c_v - c_{v'} + c_{v'}} = \frac{\Theta \int_p^{p'} \left(\frac{\partial^2 v}{\partial \Theta^2}\right)_p dp + c_{p'}}{-\Theta \int_v^{v'} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial \Theta^2}\right)_v dv + c_{v'}}$$

expression dans laquelle :

$$(I,25) \quad c_{p'} = \frac{c_{p'} - c_{v'}}{\gamma' - 1} \gamma', \quad c_{v'} = \frac{c_{p'} - c_{v'}}{\gamma' - 1}.$$

La remarque déjà faite sur les dérivées secondes est toujours valable et ces formules théoriques doivent être employées avec précaution. Le domaine de pression dans lequel on peut raisonnablement étendre une mesure dépendra des conditions de température-pression et de l'excellence de l'équation employée. Il sera, en général, d'autant plus restreint qu'on se trouvera plus près des conditions de liquéfaction ou des caractéristiques critiques.

I,3.2.3 CALCUL D'ERREUR.

Le calcul d'erreur sur les formules (I,25) donnant c_p et c_v à partir de $c_p - c_v$ et de γ , rapportées à la pression p , conduit à :

$$(I,26) \quad \frac{dc_p}{c_p} = \frac{d(c_p - c_v)}{c_p - c_v} + \frac{d\gamma}{\gamma(\gamma - 1)},$$

$$(I,27) \quad \frac{dc_v}{c_v} = \frac{d(c_p - c_v)}{c_p - c_v} + \frac{d\gamma}{\gamma - 1}.$$

Fixons des ordres de grandeur numérique. En admettant les erreurs également réparties sur les deux termes du second membre de (I,26) ou de (I,27), on aurait, pour $\frac{dc_p}{c_p} = \frac{dc_v}{c_v} = 0,02$:

$$\frac{d(c_p - c_v)}{c_p - c_v} = 0,01;$$

$$\frac{d\gamma}{\gamma - 1} = 0,01,$$

soit :

$$\frac{d\gamma}{\gamma} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot 10^{-2},$$

c'est-à-dire, γ étant donné par (I,22) ou par (I,23) :

$$\frac{d\chi_\Theta}{\chi_\Theta} + \frac{d\chi_s}{\chi_s} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot 10^{-2};$$

$$\frac{d\beta_v}{\beta_v} + \frac{d\beta_s}{\beta_s} = \frac{1}{\gamma} \cdot 10^{-2}.$$

Admettant ici aussi une erreur également répartie sur les deux termes du premier membre de chacune des équations et supposant $\gamma = 1,1$ (gaz d'atomicité voisine de 10 aux conditions ordinaires de température et pression), il vient alors :

$$\frac{d\chi_\Theta}{\chi_\Theta} = 0,5 \cdot 10^{-3}, \quad \frac{d\chi_s}{\chi_s} = 0,5 \cdot 10^{-3};$$

$$\frac{d\beta_v}{\beta_v} = 0,5 \cdot 10^{-2}, \quad \frac{d\beta_s}{\beta_s} = 0,5 \cdot 10^{-2}.$$

Ces exigences, comme nous le verrons dans les chapitres ultérieurs, sont déjà difficiles à remplir, et celles sur χ_Θ et β_v ne sont pas les moindres. La mesure des chaleurs spécifiques, ou même simplement de leur rapport, doit donc autant aux relations d'état qu'aux mesures de χ_s ou de β_s .

Exceptant les mesures directes de c_v trop imprécises, on peut, pour obtenir par voie thermodynamique les chaleurs spécifiques, étudier l'un des couples suivants :

— c_p et $c_p - c_v$;

— χ_s ou β_s (d'où γ par χ_Θ et β_v) et c_p ;

— χ_s ou β_s (d'où γ par χ_Θ et β_v) et $c_p - c_v$.

Quel qu'il soit, on ne peut atteindre le but recherché qu'à l'aide d'une relation $f(p, v, \Theta) = 0$, dont nous avons également montré la nécessité pour l'extension des résultats spectroscopiques à $p = 0$. C'est pourquoi, avant de passer à l'étude des différentes méthodes de mesure de γ , nous consacrerons un chapitre aux équations d'état.

LES ÉQUATIONS D'ÉTAT OU SURFACES CARACTÉRISTIQUES

INCIDENCE DU CHOIX D'UNE RELATION

$$f(p, V, \Theta) = 0$$

SUR LES CHALEURS SPÉCIFIQUES

On peut classer en deux grands groupes, suivant leurs origines, les tentatives multiples qui ont été effectuées pour lier les variables p, V, Θ :

— grâce à la théorie cinétique, on utilise les données de la physique moléculaire, quant aux lois d'interaction entre les molécules, et on établit une équation d'un caractère très général. C'est ainsi qu'on retrouve, dans les principales relations théoriques proposées, l'évolution de nos idées à ce point de vue : l'ignorance des forces attractives conduit à l'équation des gaz parfaits, les lois d'attraction en $\frac{1}{r^n}$ (r , distance des molécules), aux équations du type BERTHELOT et ROCARD; nous calculerons les coefficients, signalés dans le chapitre précédent, pour chacun de ces trois cas;

— à partir des mesures des variables p, V, Θ , effectuées pour un très grand nombre de fluides, dans des domaines plus ou moins étendus, on construit les surfaces caractéristiques, spécifiques de chaque gaz. On peut ensuite rester dans la voie expérimentale et utiliser directement les courbes, en effectuant les dérivations et les intégrations par des procédés graphiques. On peut aussi représenter par une équation les surfaces ainsi obtenues et cela de deux manières différentes : si l'on ne recherche que la concordance avec l'expérience, on établira une équation purement empirique, caractérisée, en général, par un foisonnement de constantes sans signification physique; si l'on préfère conserver une base physique, on prendra une équation théorique dont les constantes seront remplacées par des fonctions d'un paramètre (Θ en général), pour mieux accorder l'ensemble au réseau expérimental. Les équations de ce groupe, empiriques ou semi-empiriques, seront donc toujours spécifiques, ou, tout au moins, limitées à un petit nombre de gaz semblables. Nous examinerons quelques-uns des résultats obtenus grâce à certaines relations empiriques sans donner de formules. Nous étudierons par contre deux équations d'état semi-empiriques, celle de WOHL qui vérifie la loi des états correspondants et celle de BEATTIE-BRIDGMAN dont les constantes, au nombre de cinq, sont spécifiques du gaz considéré. Les calculs seront limités à l'obtention de ΔC_p ; il est en effet difficile de former les dérivées $\left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p$, pratiquement impossible d'obtenir $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Theta^2}\right)_p$ et ΔC_p autrement que par dérivation et intégration graphiques. Il est à remarquer que

ces sujétions enlèvent une partie de leur intérêt aux équations d'état semi-empiriques; il est, en effet, aussi simple de déterminer directement les coefficients du chapitre précédent à partir des réseaux expérimentaux, sans passer par l'intermédiaire d'une équation approchée des courbes. Nous examinerons également ce dernier procédé, appliqué en particulier par WITKOWSKI sur l'air et par EDMISTER sur de nombreux hydrocarbures.

Après l'exposé de toutes ces relations $f(p, V, \Theta) = 0$, nous essaierons de déterminer les domaines où chacune d'elles semble le mieux convenir en ce qui nous concerne. Les valeurs calorimétriques de C_p et de C_v constitueront le critère du choix; elles sont sûres parce que directes, mais malheureusement trop peu nombreuses.

II,1

LES ÉQUATIONS D'ÉTAT ENVISAGÉES

II,1.1 Équations théoriques.

Nous avons choisi trois relations types, établies entièrement par voie théorique et valables, en principe, pour tous les gaz, dans toute l'échelle des températures et pressions.

La nécessité d'un modèle mathématique a créé le concept du gaz parfait où sont négligées les interactions moléculaires. Nous indiquerons toujours les résultats obtenus à partir de la relation classique :

$$(II,1) \quad pV = R \Theta,$$

à cause de son importance et de sa simplicité; mais, en dehors du cas où p tend vers 0, on ne peut pas se fier à la représentation même qualitative des phénomènes.

VAN DER WAALS, le premier, introduisit la nature physique du gaz, sa constitution moléculaire. Mais son équation est nettement insuffisante pour notre but, puisqu'elle donne en particulier $\Delta C_p = 0$, ainsi que toutes les relations de la forme :

$$p = R \Theta f(V) - \varphi(V).$$

A sa suite, BERTHELOT remplaça la constante a de VAN DER WAALS par $\frac{a'}{\Theta}$ et obtint une équation bien vérifiée par l'expérience pour des pressions peu élevées :

$$(II,2) \quad \left(p + \frac{a'}{\Theta V^2}\right)(V - b') = R \Theta.$$

Les lois d'interaction moléculaire sont, dans ce cas, supposées fonctions de Θ . Bien entendu, dans les termes correctifs, on adoptera les valeurs p, V, Θ , liées par la relation approchée $pV = R \Theta$, ce qui revient à négliger les termes en $\frac{1}{V^n}$ où $n > 2$ et conduit aux relations simplifiées équivalentes à (2) :

$$(II,3) \quad p = \frac{R \Theta}{V} \left[1 - \frac{a'}{R V \Theta^2} + \frac{b'}{V} \right]$$

$$(II,4) \quad V = \frac{R \Theta}{p} \left[1 - \frac{a' p}{R^2 \Theta^3} + \frac{b' p}{R \Theta} \right]$$

Les constantes a' et b' s'obtiennent à partir des données critiques :

$$a' = \frac{54}{128} R^2 \frac{\Theta_c^3}{p_c}, \quad b' = \frac{9}{128} R \frac{\Theta_c}{p_c},$$

ce qui permet d'écrire en coordonnées réduites :

$$(II,3 \text{ bis}) \quad p = \frac{R \Theta}{V} \left[1 - \frac{R \Theta_c}{p_c V_c} \left(\frac{54}{128} \frac{1}{\Theta_r^2 V_r} - \frac{9}{128} \frac{1}{V_r} \right) \right];$$

$$(II,4 \text{ bis}) \quad V = \frac{R \Theta}{p} \left[1 - \frac{54}{128} \frac{p_r}{\Theta_r^3} + \frac{9}{128} \frac{p_r}{\Theta_r} \right].$$

Les lois d'attraction en $\frac{1}{r^7}$ ont dernièrement été utilisées comme bases théoriques pour obtenir une équation d'état. ROCARD aboutit ainsi à [V] :

$$(II,5) \quad p = \frac{R \Theta}{V} \frac{\exp \frac{b_1}{V}}{1 - \frac{b^2}{8 V^2}} - \frac{a_1}{V^2},$$

avec :

$$\frac{a_1}{a} = \exp \lambda \frac{a}{2 b R \Theta} \left[1 - \left(\frac{b^2}{8 V^2} \right)^{1/6} \right]^2,$$

$$\frac{b_1}{b} = \exp \mu \frac{a}{2 b R \Theta} \left[1 - \left(\frac{b^2}{8 V^2} \right)^{1/6} \right]^2,$$

μ et λ étant des constantes; μ permet de tenir compte d'altérations à la loi de LONDON, le cas rigoureux correspondant à $\mu = 1$. Pour des valeurs de p assez faibles, on peut développer l'expression, en se limitant aux termes en $\frac{1}{V^2}$, ce qui donne :

$$p = \frac{R \Theta}{V} + \frac{R \Theta}{V^2} \frac{b_1}{V^2} - \frac{a_1}{V^2},$$

ou encore :

$$(II,6) \quad p = \frac{R \Theta}{V} \left[1 - \frac{a_1}{R \Theta V} + \frac{b_1}{V} \right];$$

$$(II,7) \quad V = \frac{R \Theta}{p} \left[1 - \frac{a_1 p}{R^2 \Theta^2} + \frac{b_1 p}{R \Theta} \right],$$

avec :

$$b_1 = b \exp c \frac{\Theta_c}{\Theta}, \quad a_1 = a \exp \frac{c}{n} \frac{\Theta_c}{\Theta},$$

et :

$$c = \frac{\mu a}{2 b R \Theta_c}, \quad \frac{c}{n} = \frac{\lambda a}{2 b R \Theta_c}.$$

Si l'on choisit $n = \frac{\mu}{\lambda} = 1,30$, $\mu = 0,95$ pour les monoatomiques et $\mu = 0,92$ pour les composés organiques, on a une bonne concordance avec l'expérience. Les quantités a et b sont elles-mêmes données par :

$$b = 0,465 V_c, \quad \frac{\mu a}{R \Theta_c b} = 2,82,$$

d'où, aussi :

$$\frac{R \Theta_c}{p_c V_c} = 3,48 \quad \text{pour} \quad \mu = 0,95,$$

$$\frac{R \Theta_c}{p_c V_c} = 3,72 \quad \text{pour} \quad \mu = 0,92.$$

Nous appellerons équation de ROCARD simplifiée les expressions (II,6) et (II,7) qui, en coordonnées réduites, deviennent :

$$(II,6 \text{ bis}) \quad p = \frac{R \Theta}{V} \left[1 - \frac{1,3113 \exp \frac{c}{n \Theta_r}}{\mu \Theta_r V_r} + \frac{0,465 \exp \frac{c}{\Theta_r}}{V_r} \right];$$

$$(II,7 \text{ bis}) \quad V = \frac{R \Theta}{p} \left[1 - \frac{p_c V_c}{R \Theta_c} \left(\frac{1,3113 p_r}{\mu \Theta_r^2} \exp \frac{c}{n \Theta_r} - \frac{0,465 p_r}{\Theta_r} \exp \frac{c}{\Theta_r} \right) \right].$$

Remarque. — Les relations (II,3) et (II,6) mettent en évidence les écarts qui, par rapport au gaz parfait, rendent compte des forces d'attraction intermoléculaire; celles-ci diminuent quand augmente le libre parcours moyen et à la limite, si V tend vers l'infini et p vers 0, elles s'annulent; les relations proposées redonnent donc la loi $pV = R \Theta$.

II,1.2 Équations semi-empiriques, empiriques et surfaces caractéristiques.

La voie théorique suivie pour établir les équations d'état, depuis celle des gaz parfaits jusqu'à celle de ROCARD, montre qu'on est peut-être en droit d'espérer obtenir ainsi une relation rendant parfaitement compte des résultats expérimentaux. Mais, dans l'état actuel des connaissances, même l'équation (II,5) complète ne peut être considérée comme suffisamment exacte pour le but cherché. Nous avons donc exploré le domaine des relations semi-empiriques et étudié deux des plus intéressantes d'entre elles.

WOHL remplace le terme $\frac{a}{V^2}$ de VAN DER WAALS par $\frac{a}{\Theta \cdot V \cdot (V - b)}$ et introduit une quatrième constante c , ce qui permet d'espérer un bon accord aux fortes pressions et aux basses températures; il écrit :

$$(II,8) \quad p = \frac{R \Theta}{V - b} - \frac{a}{\Theta V (V - b)} + \frac{c}{(\Theta)^{\frac{1}{3}} V^3}.$$

Les quatre constantes a , b , c , R se réduisent à trois par la condition de WOHL suivant laquelle les quatre racines réelles de V doivent coïncider au point critique; il

en résulte que l'équation de WOHL satisfait au théorème des états correspondants, les constantes étant données par :

$$a = 6 V_c^2 p_c \Theta_c, \quad b = \frac{V_c}{4} = \frac{R \Theta_c}{15 p_c}, \quad c = 4 V_c^3 p_c \Theta_c^{\frac{4}{3}},$$

et, par conséquent, en coordonnées réduites, on obtient :

$$(II,8 \text{ bis}) \quad p_r = \frac{15 \Theta_r}{4 \left[V_r - \frac{1}{4} \right]} - \frac{6}{\Theta_r V_r \left(V_r - \frac{1}{4} \right)} + \frac{4}{\Theta_r^{\frac{4}{3}} V_r^3}.$$

L'équation de WOHL, de même que du reste les équations théoriques présentées, ne convient pas pour les gaz permanents pour lesquels le rapport $\frac{R \Theta_c}{p_c V_c}$ est de l'ordre de 3,25 et pour les corps associés où ce même rapport atteint des valeurs voisines de 5. Par ailleurs, toutes ces équations ne conviennent généralement pas dans le domaine critique; en particulier C_p devrait être infini au point critique, ce qui n'est pas lorsque l'on déduit $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Theta^2} \right)_p$ des formules données jusqu'ici.

Pour éliminer ces défauts, BEATTIE et BRIDGMAN donnent la relation :

$$(II,9) \quad p = \frac{R \Theta \left(1 - \frac{c}{V \Theta^3} \right)}{V^2} \left[V + B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] - \frac{A_0}{V^2} \left(1 - \frac{a}{V} \right).$$

Les constantes, au nombre de cinq seulement, sont spécifiques du gaz considéré et des valeurs ont été rassemblées dans des tableaux pour les gaz les plus courants [11]. C'est ainsi que pour l'air :

$$A_0 = 1,3012, \quad a = 0,01931, \quad B_0 = 0,04611, \\ b = -0,01101, \quad c = 4,34 \cdot 10^4.$$

Examinons enfin l'utilisation directe des réseaux d'isothermes au moyen des méthodes graphiques pour obtenir les dérivées premières et secondes. Les isobares expérimentales, pour des pressions un peu élevées, s'écartent peu d'une droite; pour éliminer des erreurs par trop considérables sur $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \Theta^2} \right)_p$, la meilleure méthode consiste à introduire la quantité :

$$\alpha = \frac{R \Theta}{p} - V,$$

et à construire les courbes α en fonction de Θ , qui, elles, présentent des variations de pente notables; par ailleurs $\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \Theta^2} = - \frac{\partial^2 V}{\partial \Theta^2}$. Nous indiquerons les résultats obtenus par EDMISTER [12] qui a utilisé ce procédé, mais à partir des courbes construites en coordonnées réduites, soit α_r en fonction de Θ_r , et valables en principe pour de nombreux hydrocarbures; cette méthode ne semble pas devoir être très précise puisque des corps, même de formules chimiques voisines, ne vérifient pas la loi des états correspondants. De très nombreux auteurs ont préféré se limiter à l'étude des surfaces caractéristiques

d'un gaz donné. Laissant de côté les résultats de DEMING et SHUPP [13] pour l'azote, nous indiquerons ceux obtenus par WITKOWSKI [14] pour l'air. Enfin, à propos des chaleurs spécifiques de la vapeur d'eau, nous signalerons les valeurs trouvées par KOCH [15], à partir d'une équation purement empirique.

II,2

EMPLOI DES ÉQUATIONS D'ÉTAT

Nous pouvons, à l'aide de ces équations d'état, expliciter les différents termes dont le Chapitre premier nous a montré l'utilité. On trouvera dans le tableau II, $\gamma_\Theta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_\Theta$, $\beta_p = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_V$, $C_p - C_v$, $[\Delta C_p]_0^p$ et $[\Delta C_v]_0^p$, variations des chaleurs moléculaires en fonction de la pression à partir de leur valeur pour $p = 0$, $V = \infty$.

Les équations théoriques ont été utilisées sous leurs formes simplifiées, formules (II,3) et (II,4), (II,6) et (II,7). Il ne servirait à rien de conserver la forme complète de l'équation de BERTHELOT; celle-ci n'étant valable que pour des états peu condensés, on ne commet pas d'erreur en utilisant la relation $pV = R\Theta$ dans les termes correctifs. Nous aurons l'occasion d'employer l'équation complète de ROCARD; mais, en plus d'une complication générale des calculs, certains paramètres que nous nous proposons d'atteindre ne peuvent plus s'expliquer. Pour les deux équations théoriques simplifiées proposées, les variations $[\Delta C_p]_0^p$ et $[\Delta C_v]_0^p$ sont linéaires par rapport à p_r , la pente étant déterminée en fonction de la température. On donnera également les variations de γ (formule I,9) où $\gamma' = \gamma_0$, en désignant la valeur de γ quand p tend vers 0 par γ_0 . Tous les coefficients sont calculés en fonction des coordonnées réduites p_r , Θ_r et V_r , sauf pour l'équation de BEATTIE-BRIDGMAN. Pour cette dernière, de même que pour celle de WOHL, nous n'avons indiqué que les formules donnant $[\Delta C_v]_0^p$, γ_Θ et β_p , les autres étant trop compliquées; nous n'aurons qu'à utiliser $[\Delta C_v]_0^p$ pour juger de la valeur de ces deux équations.

La figure 5 traduit les variations $[\Delta C_p]_0^p$ tirées des formules (II,18) et (II,19) (tableau II) en fonction de la température réduite, à partir de leurs valeurs pour $p = 0$; $[\Delta C_p]_0^p$ est proportionnel à p_r ; c'est pourquoi nous avons porté en ordonnées $\frac{[\Delta C_p]_0^p}{p_r}$. La courbe $\frac{[\Delta C_v]_0^p}{p_r}$ en fonction de Θ_r a un aspect identique. La figure 6 donne les valeurs de $\frac{C_p - C_v}{R p_r}$, formules (II,14) et (II,15), donc leur variation à partir de $p = 0$ et $V = \infty$, puisque $C_{p_0} - C_{v_\infty} - R = 0$. Les domaines où nous mesurerons le rapport γ des gaz se situent dans les limites suivantes :

$$0,6 < \Theta_r < 2,2, \quad p_r < 0,05.$$

Pour mieux utiliser les courbes, nous les avons données à une échelle plus adaptée à nos besoins, lorsqu'on l'a jugé nécessaire; d'où les figures 5 bis et 6 bis. L'examen des courbes (fig. 5 et 6) montre immédiatement que, particulièrement dans la région des faibles températures réduites, les équations d'état théoriques donnent, par rapport à la loi des gaz parfaits, des écarts qui sont loin d'être de simples corrections.

Les figures 5 et 6 permettent à chaque température le calcul rapide des variations de C_p et C_v en fonction de la pression et des valeurs de leur différence $C_p - C_v$,

TABEAU II

<i>Équations théoriques : χ_{Θ}, β_v, $[\Delta \gamma]_0^p$, $[\Delta C_p]_0^p$, C_p — C_v</i>		
$p \chi = R \theta_r$	ÉQUATION DE BERTHELOT SIMPLIFIÉE [formules (II,3) et (II,4)]	ÉQUATION DE ROCARD SIMPLIFIÉE [formules (II,6) et (II,7)]
χ_{Θ}	(II,10) $\frac{1}{p_r p_r} \left[1 + \frac{a' p_c p_r}{R^2 \Theta_r^3 \Theta_r^3} - \frac{b' p_c p_r}{R \Theta_r \Theta_r} \right]$	(II,11) $\frac{1}{p_r p_r} \left[1 + \frac{p_c V_c}{R \Theta_r} \left(\frac{a_1}{R \Theta_r V_c} - \frac{p_r}{\Theta_r^2} - \frac{b_1 p_r}{V_c \Theta_r} \right) \right]$
β_v	(II,12) $\frac{1}{\Theta_r \Theta_r} \left[1 + \frac{2 a' p_c p_r}{R^2 \Theta_r^3 \Theta_r^3} \right]$	(II,13) $\frac{1}{\Theta_r \Theta_r} \left[1 + \frac{p_c V_c p_r}{R \Theta_r \Theta_r^2} \left(\frac{a_1}{R \Theta_r V_c} \left(1 + \frac{c}{n} \frac{1}{\Theta_r} \right) - \frac{b_1 c}{V_c} \right) \right]$
$C_p - C_v$	(II,14) $R \left[1 + \frac{4 a' p_c p_r}{R^2 \Theta_r^3 \Theta_r^3} \right]$	(II,15) $R \left[1 + \frac{2 p_c V_c p_r}{R \Theta_r \Theta_r^2} \left(\frac{a_1}{R \Theta_r V_c} \left(1 + \frac{c}{n} \frac{1}{\Theta_r} \right) - \frac{b_1 c}{V_c} \right) \right]$
$[\Delta C_p]_0^p$	(II,16) $\frac{2 a' p_c p_r}{R \Theta_r^3 \Theta_r^3}$	(II,17) $\frac{p_c V_c p_r}{\Theta_r \Theta_r^2} \left[\frac{a_1}{R \Theta_r V_c} \left(2 \frac{c}{n} \frac{1}{\Theta_r} + \frac{c^2}{n^2} \frac{1}{\Theta_r^2} \right) - \frac{c^2 b_1}{V_c} \frac{1}{\Theta_r} \right]$
$[\Delta C_p]_0^p$	(II,18) $\frac{6 a' p_c p_r}{R \Theta_r^3 \Theta_r^3}$	(II,19) $\frac{p_c V_c p_r}{\Theta_r \Theta_r^2} \left[\frac{a_1}{R \Theta_r V_c} \left(2 + 4 \frac{c}{n} \frac{1}{\Theta_r} + \frac{c^2}{n^2} \frac{1}{\Theta_r^2} \right) - \frac{b_1 c}{V_c} \left(2 + \frac{c}{\Theta_r} \right) \right]$

$$(II,21) \quad (\gamma_0 - 1) \frac{p_c}{R} \frac{V_c}{\Theta_c} \frac{p_r}{\Theta_r^2} \left[\frac{a_1}{R} \frac{V_c}{\Theta_c} \frac{p_r}{\Theta_r^2} \left(2 + 2 \frac{c}{n} \frac{1}{\Theta_r} (2 - \gamma_0) \right) \right. \\ \left. + \frac{c^2}{n^2} \frac{1}{\Theta_r^2} (1 - \gamma_0) - \frac{b_1 c}{V_c} \left(2 + \frac{c}{\Theta_r} (1 - \gamma_0) \right) \right]$$

γ_0 désigne le γ du gaz à la pression nulle.

Équations semi-empiriques : χ_Θ , β_v , $[\Delta C_v]_0^p$

	ÉQUATION DE WOHL	ÉQUATION DE BEATTIE-BRIDGMAN
χ_Θ	(II,22) $\frac{1}{p_c} \left[\frac{15}{4} \frac{V_r \Theta_r - 6}{V_r \Theta_r} \left(\frac{1}{2 V_r - 4} + \frac{12}{V_r^3 \Theta_r^3} \right) + \frac{1}{V_r - 4} \right]$	(II,23) $\frac{V^3}{4 p V^3 - 3 R \Theta V^2 - 2 V (B_0 R \Theta - c R - A_0) - A_0 a + \frac{B_0 c R}{\Theta^2} + B_0 b R \Theta}$
β_v	(II,24) $\frac{1}{\Theta_c p_r} \left[\frac{15}{4 \left(V_r - \frac{1}{4} \right)} + \frac{6}{V_r \left(V_r - \frac{1}{4} \right) \Theta_r^2} - \frac{16}{3 V_r^3 \Theta_r^3} \right]$	(II,25) $\frac{R}{p V^2} \left[V - B_0 \left(1 - \frac{b}{V} \right) \right] \left[1 - \frac{2c}{V \Theta^3} \right]$
$[\Delta C_v]_0^p$	(II,26) $\frac{64}{5} \frac{R}{\Theta_r^2} \text{Log}_e \left(1 - \frac{1}{4 V_r} \right) - \frac{14}{9} \times \frac{16}{5} \frac{R}{V_r^2 \Theta_r^3}$	(II,27) $+ \frac{6 c R}{\Theta^3} \left[\frac{1}{V} + \frac{B_0}{2 V^3} - \frac{B_0 b}{3 V^3} \right]$

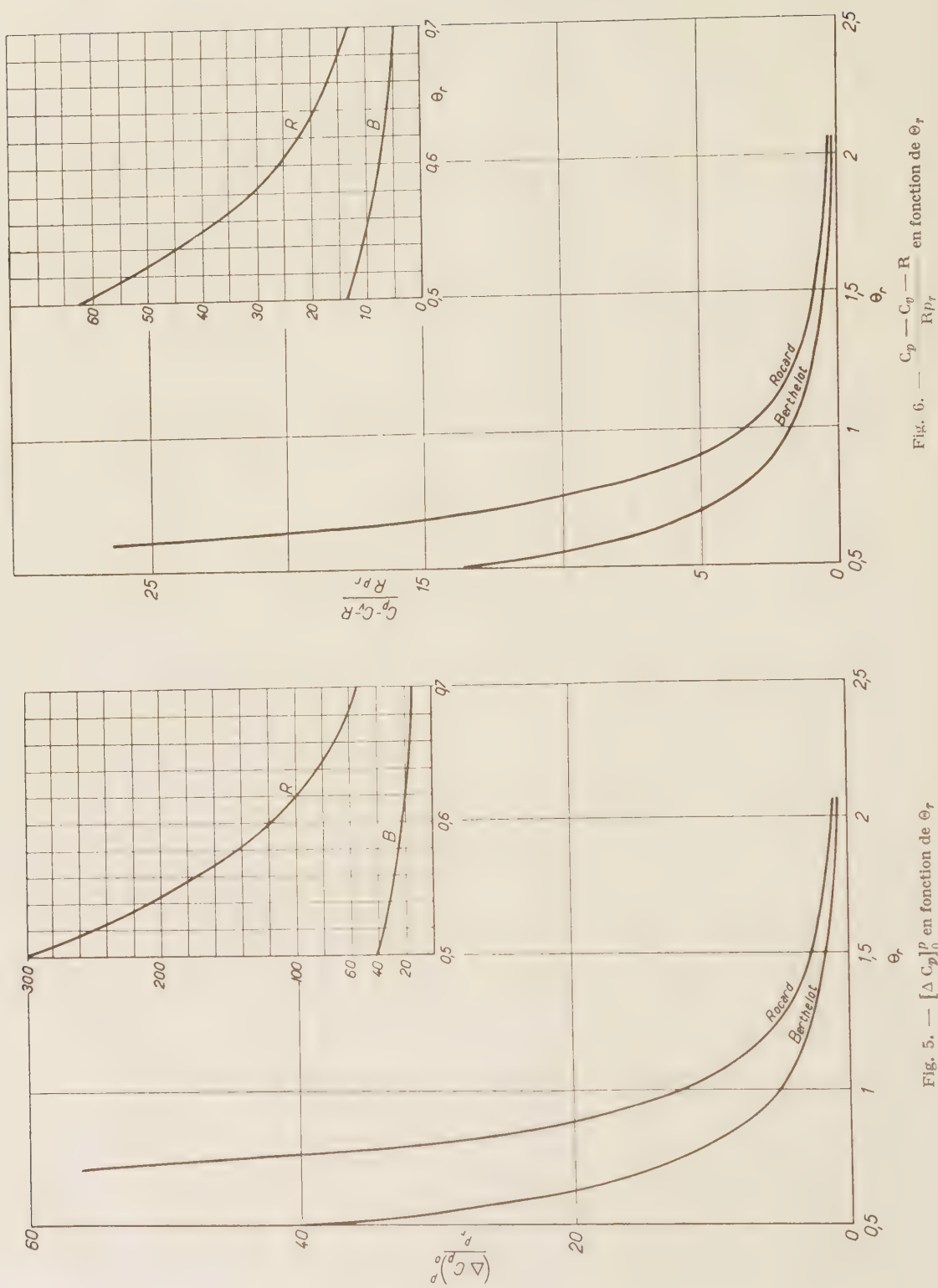


Fig. 5. — $\frac{C_p - C_v}{R} \frac{R}{p_r}$ — R en fonction de θ_r

Fig. 6. — $[\Delta C_p]_0^p$ en fonction de θ_r

si l'on adopte soit l'équation de BERTHELOT, soit celle de ROCARD. Par ailleurs, il faut, pour l'obtention de γ , χ_s ou β_s étant fournis par l'expérience, déduire χ_Θ ou β_p de l'équation d'état. Le problème se pose de manière identique, que l'on utilise le couple p , V , ou le couple p , Θ . Remarquons que l'on mesure χ_s ou β_s à des coordonnées déterminées p , V , Θ ; si l'équation d'état était rigoureuse, on mesurerait χ_Θ au point correspondant

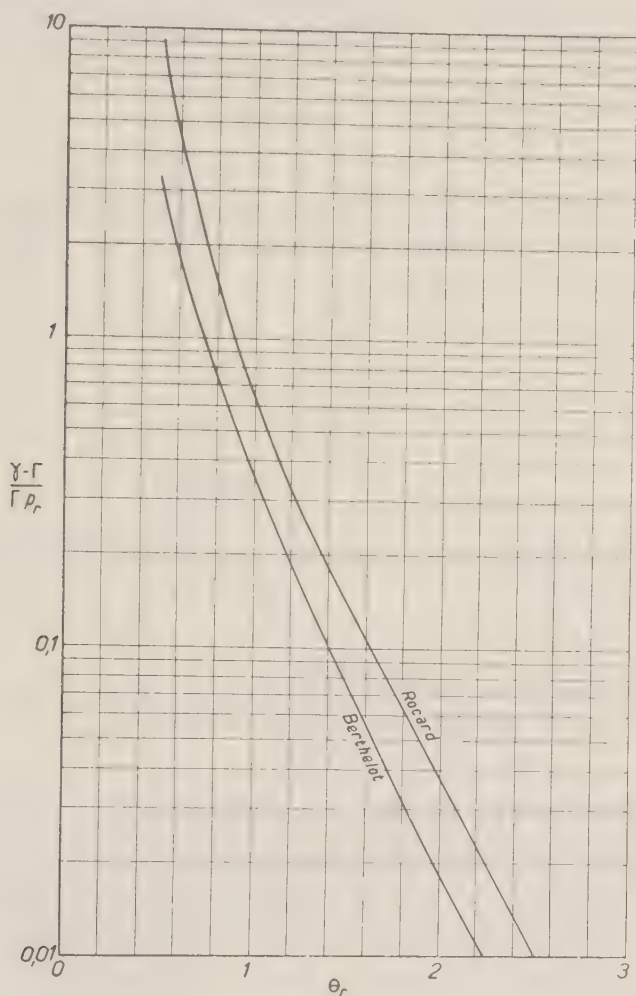


Fig. 7. — $\frac{\gamma - \gamma_r}{\gamma_r p_r}$ en fonction de Θ_r

de la surface caractéristique; en fait, nous le mesurerons au point p_1 , Θ_1 , par exemple, laissant la troisième coordonnée V libre d'être différente de V_1 d'une quantité qui évalue le manque de rigueur de l'équation d'état par rapport aux faits.

Quoi qu'il en soit, si l'on considère des mesures de γ à partir du couple p , V , on a, quelle que soit l'équation d'état envisagée, des expressions de la forme :

$$(II,28) \quad \gamma = \frac{\chi_\Theta}{\chi_s} = \frac{1}{p \chi_s} [1 + \varphi(p, \Theta)]$$

qui se réduirait à $\frac{1}{p\chi_s}$ si le gaz obéissait à la loi des gaz parfaits. Nous poserons :

$$\Gamma = \frac{1}{p\chi_s},$$

en remarquant que Γ ne représente rien de particulier et, en tout cas, pas le γ du gaz parfait; Γ ne doit donc pas être confondu avec le γ_0 que l'on trouve lorsque $p = 0$, V infini; (II,28) devient :

$$(II,28 \text{ bis}) \quad \gamma = \Gamma [1 + \varphi(p, \Theta)].$$

Nous avons porté sur la *figure 7* les variations de $\frac{\gamma - \Gamma}{\Gamma p_r}$ en fonction de Θ_r pour les deux équations d'état théoriques envisagées. Lorsqu'on utilise au contraire le couple p, Θ , pour obtenir γ , en posant :

$$\Gamma = \frac{\beta_s}{\beta_s - \frac{1}{\Theta}},$$

on trouve :

$$(II,29) \quad \gamma = \Gamma [1 + (\Gamma - 1) \psi(p, \Theta)]$$

et la courbe donnant $\frac{\gamma - \Gamma}{\Gamma(\Gamma - 1)p_r}$ a la même allure que celle de la *figure 7*.

II,3

JUSTIFICATION DES ÉQUATIONS D'ÉTAT CHOISIES

Il s'agit de savoir si l'on peut raisonnablement, sans entraîner d'erreurs considérables, employer soit des équations d'état théoriques ou semi-empiriques, soit des surfaces caractéristiques ou leur équation empirique, et, quelle solution il convient de prendre dans un domaine déterminé. Un excellent critérium consiste à comparer les variations de C_p et de C_v en fonction de la pression, obtenues par l'une des méthodes déjà indiquées, aux valeurs expérimentales tirées de mesures calorimétriques. Ces dernières, pour C_p particulièrement, si elles sont peu nombreuses dans la littérature car délicates, sont en revanche très sûres. Elles constituent, à notre avis, l'axe de référence par rapport auquel on doit juger des qualités d'une équation d'état, puisque la comparaison aux mesures de C_p , meilleure encore dans son principe, est entravée par l'absence de données.

Naturellement, on pourrait aussi calculer les variations de γ en fonction de p et les comparer aux mesures expérimentales. Cette position nous semble cependant plus fragile : γ dépend en effet de deux mesures, celle de χ_Θ ou β_p , celle de χ_s ou β_s . Des mesures médiocres peuvent, par une compensation heureuse, donner à une expression de la forme $f(\chi_\Theta, \chi_s)$ par exemple, un bon accord avec les valeurs calculées à partir d'une équation d'état donnée.

II,3.1 Étude de quelques exemples numériques.

α) Les figures 8 et 9 sont relatives à l'air et donnent les valeurs de C_p et de C_v en fonction de p_r ; pour chacune des températures envisagées de $\Theta_r = 1$ à $\Theta_r = 2,05$, c'est-à-dire au-dessus de l'isotherme critique, sont tracées trois courbes :

— l'une provient des mesures de WITKOWSKI [14]. Cet auteur a effectué des déterminations calorimétriques de C_p à différentes températures et pressions. Utilisant

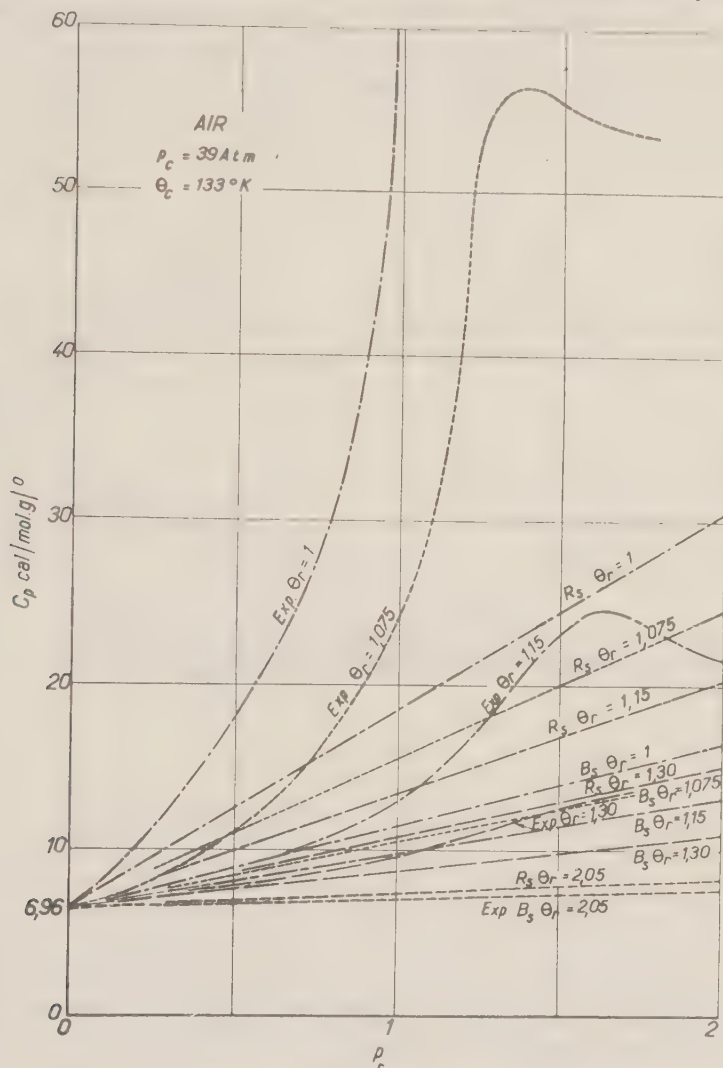


Fig. 8. — C_p en fonction de p_r pour l'air

ensuite ses propres réseaux d'isothermes expérimentaux, il a procédé à des dérivations et intégrations graphiques pour obtenir C_p et C_v dans un large domaine de températures et pressions;

— les deux autres, notées R_s et B_s , sont calculées à partir des équations d'état théoriques simplifiées respectivement de ROCARD et de BERTHELOT avec, pour $p = 0$, la valeur donnée par WITKOWSKI.

On voit que, pour $\Theta_r = 2,05$, lorsque p_r est inférieur à 0,25, l'écart entre les trois courbes reste inférieur à 0,2 cal/mol-g et par conséquent $\frac{dC_p}{C_p}$ est constamment inférieur à 0,03, ordre de grandeur des erreurs expérimentales. Mais, pour toutes les autres températures l'incertitude sur C_p , résultant du choix de l'équation d'état, introduit une possibilité d'erreur relative sur C_p , bien supérieure aux erreurs de mesure, sauf pour les pressions très faibles.

Les courbes donnant C_v , calculées à partir des équations de WOHL et de BEATTIE-BRIDGMAN sont pratiquement confondues avec celles de BERTHELOT. Signalons en outre que les valeurs déduites par voie spectroscopique pour C_{p_0} et C_{v_∞} sont en bon accord avec celles extrapolées à partir des courbes expérimentales de WITKOWSKI.

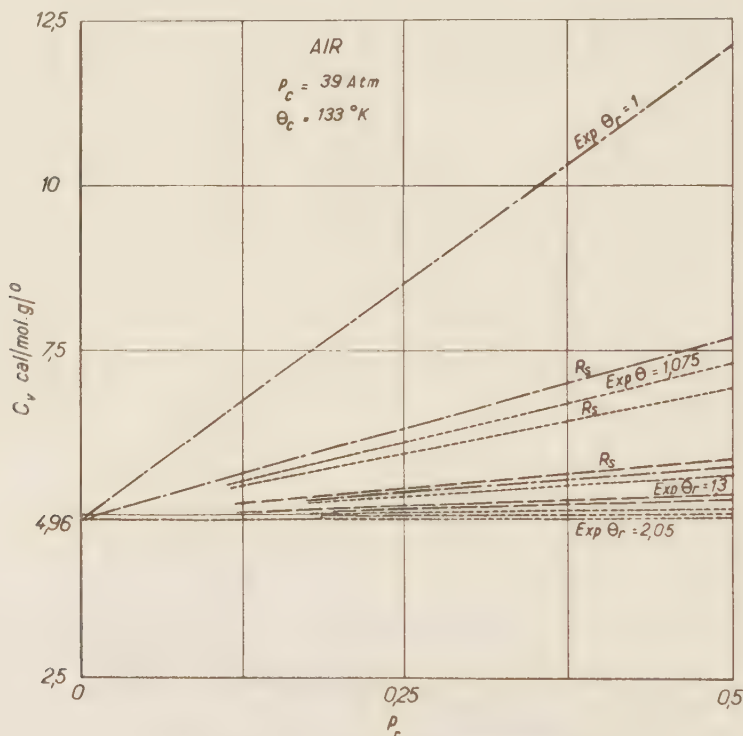


Fig. 9. — C_p en fonction de p_r pour l'air

β) Les figures 10 et 11 indiquent les variations de C_p pour la vapeur d'eau en fonction de p_r , de $\Theta_r = 0,65$ à $\Theta_r = 1,00$, au-dessous de l'isotherme critique. Pour chaque Θ_r , sont toujours tracées trois courbes :

— l'une est expérimentale; pour $\Theta_r \leq 0,133$, elle résulte des mesures calorimétriques de KNOBLAUCH et ses collaborateurs [16]; nous avons corrélativement, dans ce domaine, indiqué par des points les résultats obtenus par l'équation d'état empirique de KOCH [15] et pour $\Theta_r \geq 0,133$, nous avons tracé la courbe résultant des travaux de ce dernier à la place des mesures calorimétriques inexistantes;

— les deux autres viennent des équations simplifiées de ROCARD et de BERTHELOT à partir de la valeur expérimentale pour $p = 0$. Pour $\Theta_r = 0,70$, nous avons, de plus, utilisé l'équation de ROCARD complète et indiqué la courbe résultante notée R.

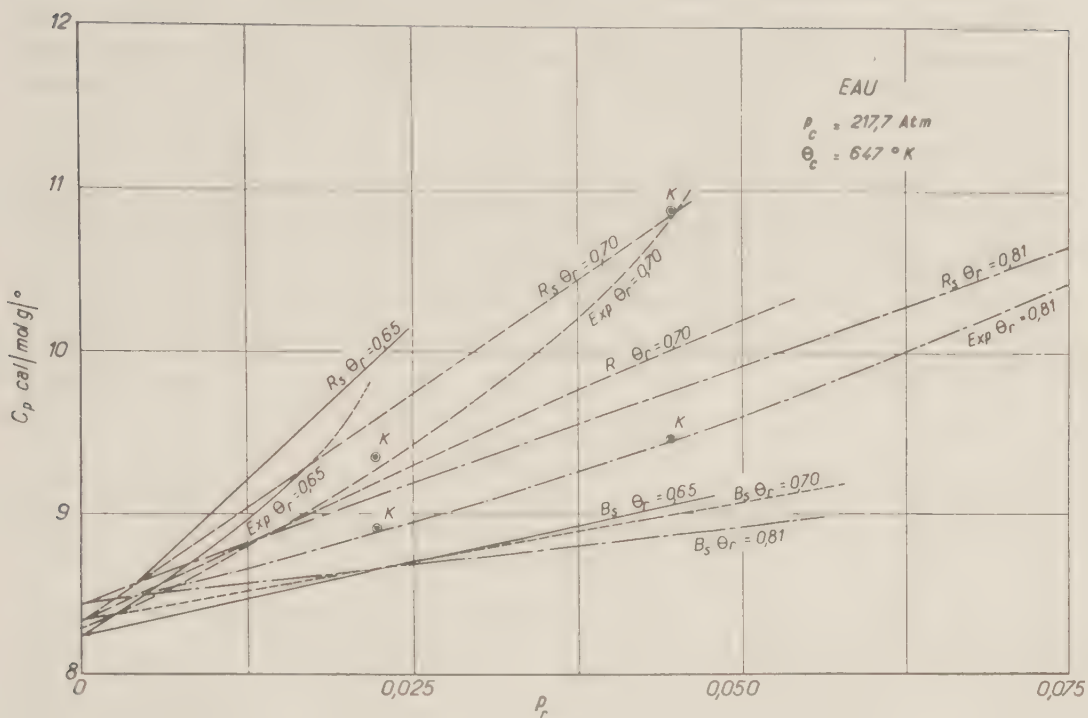


Fig. 10. — C_p en fonction de p_r pour la vapeur d'eau

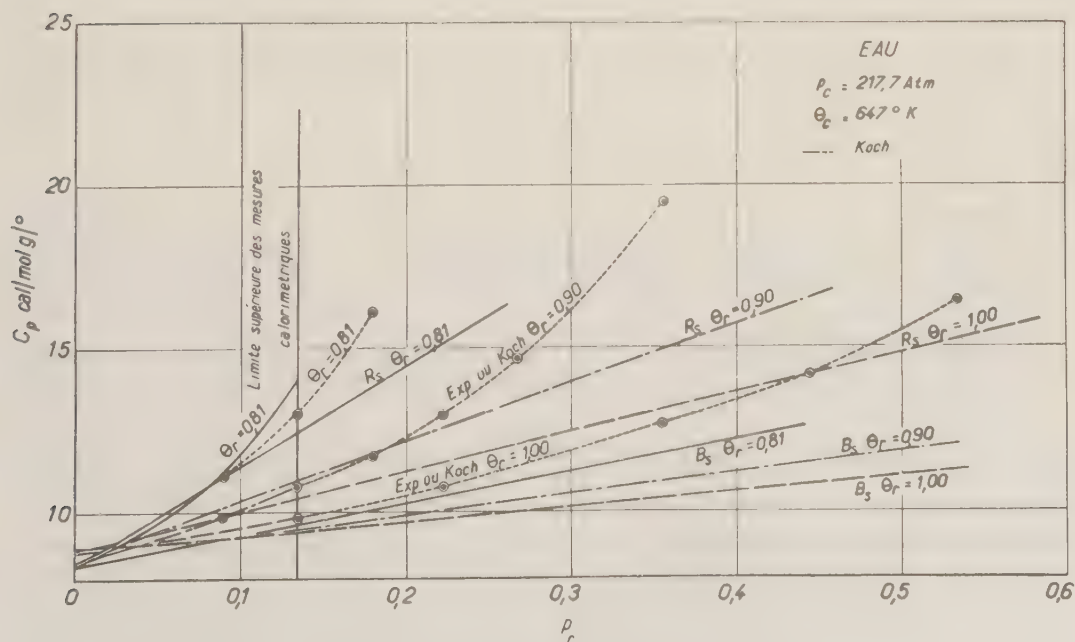


Fig. 11. — C_p en fonction de p_r pour la vapeur d'eau

La comparaison de ces différentes courbes montre que seuls les résultats de KOCH sont en très bon accord avec les valeurs calorimétriques en dehors du point correspondant à $\Theta_r = 0,81$, $p_r = 0,133$. Les équations théoriques, complètes ou non, en dehors du domaine des très faibles pressions ou des points d'intersection, s'en écartent considérablement.

Le tableau III indique enfin les valeurs calculées à partir des mesures spectroscopiques, en regard des valeurs extrapolées pour $p = 0$ grâce aux courbes expérimentales des figures 10 et 11. L'accord est assez satisfaisant puisque l'écart relatif le plus grand est inférieur à 2 %. Pour de très faibles pressions, nous donnons également les valeurs de C_p , obtenues en prenant pour C_{p_0} la valeur extrapolée et en calculant les variations $[\Delta C_p]_0^p$ par les deux équations de ROCARD simplifiées et de BERTHELOT.

TABLEAU III

Valeurs de C_p pour la vapeur d'eau à différentes températures et pressions, et d'après plusieurs méthodes

Θ EN °K	$p = 0$ VALEURS DE C_{p_0}		$p = 1/2 \text{ kg/cm}^2$ $p_r = 0,00222$			$p = 1 \text{ kg/cm}^2$ $p_r = 0,00444$			$p = 2 \text{ kg/cm}^2$ $p_r = 0,00889$		
	Spectr.	Extra.	Expér.	Berth.	Roc.	Expér.	Berth.	Roc.	Expér.	Berth.	Roc.
403 $\Theta_r = 0,62$	8,19	8,26	8,41	8,31	8,45	8,53	8,36	8,64	8,86	8,46	9,02
423 $\Theta_r = 0,65$	8,22	8,25	8,37	8,29	8,42	8,50	8,33	8,59	8,75	8,41	8,94
453 $\Theta_r = 0,70$	8,29	8,34	8,39	8,38	8,46	8,44	8,41	8,59	8,62	8,49	8,83
523 $\Theta_r = 0,81$	8,46	8,44	8,46	8,45	8,505	8,51	8,47	8,57	8,59	8,50	8,70
583 $\Theta_r = 0,9$	8,62	8,58	8,59	8,59	8,62	8,60	8,61	8,66	8,68	8,64	8,72
647 $\Theta_r = 1$	8,86	8,72	8,75	8,73	8,75	8,78	8,74	8,78	8,82	8,76	8,83

Pour les deux dernières lignes seules, les variations $[\Delta C_p]_0^p$ jusqu'à 2 kg/cm^2 sont faibles et interviennent comme des termes correctifs sur lesquels on peut accepter une certaine incertitude. On voit que, généralement, l'équation de ROCARD donne des résultats plus satisfaisants, surtout lorsque l'on est près de la liquéfaction; nous avons du reste déjà fait remarquer que l'équation de BERTHELOT n'était valable que pour des états peu condensés. L'équation de ROCARD complète donnerait de meilleurs résultats, comme on peut s'en rendre compte sur la figure 10; la pente de la courbe R

étant plus faible que celle de R_s pour $\Theta_r = 0,7$, soit $\Theta = 453^\circ \text{K}$, les valeurs du tableau III seraient moins élevées. Remarquons en outre que les deux valeurs théoriques de BERTHELOT et de ROCARD du tableau III encadrent presque toujours la valeur expérimentale, ce qui peut être intéressant dans la pratique.

γ) La figure 12 est relative au méthane. Les valeurs calorimétriques sont malheureusement très peu nombreuses et, d'après leurs auteurs [17], elles sont indépendantes de Θ dans l'intervalle considéré. Nous avons essayé, malgré tout, de les extrapoler pour obtenir la valeur de $C_{p_0} = 9,45$ pour les deux températures 1,5 et 1,6. Les courbes de ROCARD et de BERTHELOT partent de cette valeur de C_{p_0} . Nous avons également

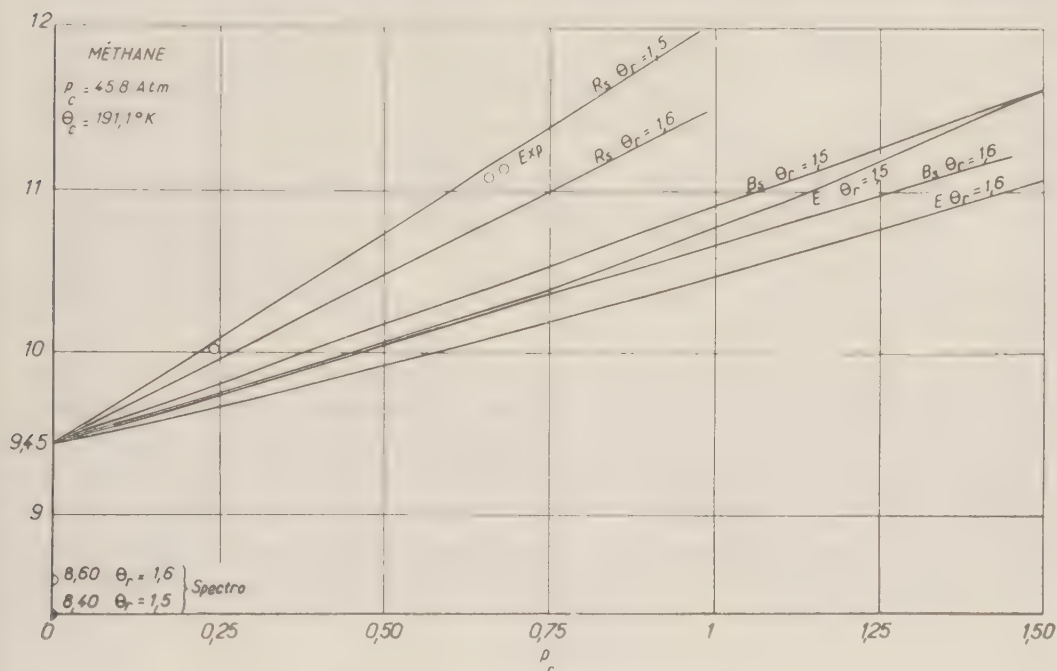


Fig. 12. — C_p en fonction de p_r pour le méthane

indiqué les courbes déduites des travaux d'EDMISTER [12]. Les variations expérimentales, si elles sont exactes, sont mieux rendues par l'équation de ROCARD. Notons que les valeurs spectroscopiques pour $\Theta_r = 1,6$ et $\Theta_r = 1,5$ sont notablement plus faibles que C_{p_0} extrapolé. Les mesures calorimétriques de HEUSE [18] et MILLAR [19], postérieures aux précédentes, concordent avec les données spectroscopiques, lorsqu'on les rapporte à $p = 0$. Les résultats de REGNAULT et de LUSSANA, cités plus haut, sont donc vraisemblablement erronés, mais l'erreur semble venir d'un décalage qui n'affecte pas les variations de C_p avec p .

δ) Nous terminerons cette étude en comparant les coefficients de compressibilité χ_Θ , déduits des équations théoriques d'après les formules (II,10) et (II,11) à ceux d'origine expérimentale. Le tableau IV est relatif à l'air et indique pour deux températures supérieures à $\Theta_r = 1$, à côté des valeurs théoriques de χ_Θ , les résultats expérimentaux de ROEBUCK [20] pour différentes pressions.

Pour des températures élevées, $\Theta_r = 2,05$, l'équation de BERTHELOT donne les meilleurs résultats (nous avons déjà pu faire cette même constatation à propos des variations de C_p avec p pour l'air, *figure 8*, où la courbe expérimentale et celle de BERTHELOT étaient pratiquement confondues, celle de ROCARD donnant des valeurs légèrement excessives). A cette même température, $\Theta_r = 2,05$, les écarts entre les différentes

TABLEAU IV

Comparaison des valeurs de χ_Θ pour l'air

PRESSIONS (en atm.)	VALEURS DE χ_Θ (en atm. ⁻¹)					
	$\Theta = 173^\circ \text{ K}, \Theta_r = 1,3$			$\Theta = 273^\circ \text{ K}, \Theta_r = 2,05$		
	ROCARD	BERTHELOT	EXPÉR.	ROCARD	BERTHELOT	EXPÉR.
$p = 1 \text{ atm.}, p_r = 0,0256$	1,0061	1,0036	1,0051	1,00087	1,00041	1,00014
$p = 20 \text{ atm.}, p_r = 0,512$	0,05614	0,05358	0,05534	0,05087	0,05041	0,05050
$p = 60 \text{ atm.}, p_r = 1,538$				0,01754	0,01708	0,01697
$p = 100 \text{ atm.}, p_r = 2,56$				0,01087	0,01041	0,01011

valeurs de χ_Θ ne diffèrent de quelques % qu'à partir de 60 atmosphères. Pour des températures plus faibles, $\Theta_r = 1,3$, les résultats ROCARD-BERTHELOT encadrent la valeur expérimentale. Remarquons que l'adoption de l'équation de BERTHELOT, pour $\Theta_r = 1,3$ et à 20 atmosphères, conduirait à une erreur relative sur χ_Θ , donc sur γ de 3 %, celle de la moyenne arithmétique des valeurs ROCARD-BERTHELOT à une erreur inférieure à 1 %.

Le tableau V, identique au précédent, mais relatif à l'eau, est limité à des pressions faibles, parfois proches de la pression de liquéfaction, pour des températures

TABLEAU V

Comparaison des χ_Θ pour l'eau

TEMPÉRATURE (en °K)	VALEURS DE χ_Θ [en (kg/cm ²) ⁻¹]								
	$p = 1/2 \text{ kg/cm}^2$ $p_r = 0,00222$			$p = 1 \text{ kg/cm}^2$ $p_r = 0,00444$			$p = 2 \text{ kg/cm}^2$ $p_r = 0,00889$		
	ROCARD	BERTHELOT	KOCH	ROCARD	BERTHELOT	KOCH	ROCARD	BERTHELOT	KOCH
$\Theta = 403^\circ \text{ K}$ $\Theta_r = 0,62$	2,0178	2,0071	2,0097	1,0178	1,0071	1,0102	0,5178	0,5071	0,5121
$\Theta = 423^\circ \text{ K}$ $\Theta_r = 0,65$	2,0140	2,0064	2,0080	1,0140	1,0064	1,0081	0,5140	0,5064	0,5086
$\Theta = 523^\circ \text{ K}$ $\Theta_r = 0,81$	2,0061	2,0032	2,0035	1,0061	1,0032	1,0035	0,5061	0,5032	0,5035
$\Theta = 647^\circ \text{ K}$ $\Theta_r = 1$	2,0028	2,0016	2,0016	1,0028	1,0016	1,0016	0,5028	0,5016	0,5016

telles que $\Theta_r < 1$. Les valeurs de référence viennent de l'équation empirique de KOCH que nous avons déjà distinguée, à propos des variations de C_p avec p , pour son excellent accord avec les mesures calorimétriques de KNOBLAUCH.

Pour les faibles valeurs de Θ (deux premières lignes du tableau), les erreurs relatives que l'on commet en adoptant l'une quelconque des équations théoriques

TABLEAU VI

Comparaison des β_v pour l'air

PRESSIONS (en atm.)	VALEURS DE $\beta_v \cdot 10^3$ (en degré ⁻¹)					
	$\Theta = 173^\circ \text{ K}, \quad \Theta_r = 1,3$			$\Theta = 273^\circ \text{ K}, \quad \Theta_r = 2,05$		
	ROCARD	BERTHELOT	EXPÉR.	ROCARD	BERTHELOT	EXPÉR.
$p = 1 \text{ atm.}, \quad p_r = 0,0256$	5,877	5,837	5,811	3,677	3,672	3,671
$p = 20 \text{ atm.}, \quad p_r = 0,512$	7,704	6,911	6,662	3,950	3,845	3,866
$p = 60 \text{ atm.}, \quad p_r = 1,538$				4,524	4,209	4,270
$p = 100 \text{ atm.}, \quad p_r = 2,56$				5,098	4,573	4,630

dépassent le 1 % dès la pression de 2 kg/cm². Cependant les valeurs de ROCARD et de BERTHELOT encadrant la valeur de KOCH, on peut encore utiliser leur moyenne.

Des comparaisons analogues sur le coefficient d'augmentation de pression β_v ont été rassemblées dans les tableaux VI et VII, relatifs respectivement à l'air et à l'eau, avec les mêmes sources expérimentales et dans les mêmes conditions de température et de pression que pour χ_Θ .

TABLEAU VII

Comparaison des β_v pour l'eau

TEMPÉRATURE (en ° K)	VALEURS DE $\beta_v \cdot 10^3$ (en degré ⁻¹)								
	$p = 1/2 \text{ kg/cm}^2$ $p_r = 0,00222$			$p = 1 \text{ kg/cm}^2$ $p_r = 0,00444$			$p = 2 \text{ kg/cm}^2$ $p_r = 0,00889$		
	ROCARD	BERTHELOT	KOCH	ROCARD	BERTHELOT	KOCH	ROCARD	BERTHELOT	KOCH
$\Theta = 403^\circ \text{ K}$ $\Theta_r = 0,62$	2,543	2,500	2,516	2,604	2,519	2,561	2,726	2,558	2,720
$\Theta = 423^\circ \text{ K}$ $\Theta_r = 0,65$	2,411	2,380	2,391	2,458	2,396	2,420	2,553	2,427	2,492
$\Theta = 523^\circ \text{ K}$ $\Theta_r = 0,81$	1,928	1,919	1,922	1,944	1,926	1,931	1,975	1,939	2,017
$\Theta = 647^\circ \text{ K}$ $\Theta_r = 1$	1,551	1,548	1,549	1,557	1,551	1,552	1,569	1,557	1,559

Ces deux tableaux montrent que les écarts relatifs entre les différentes valeurs de β_v sont deux à dix fois plus grands que pour χ_Θ . Cela provient des très faibles valeurs de β_v de l'ordre de quelques 10^{-3} . Il est à remarquer toutefois que β_v varie de façon moins importante que χ_Θ avec la pression. Dans le passage de $p = 1$ atm. à $p = 100$ atm. pour $\Theta_r = 2,05$ (tabl. VI), $\beta_v \cdot 10^3$ augmente depuis 3,677 jusqu'à 5,098 environ, alors que χ_Θ diminue de 1 à 0,01. A 100 atm. dans ce cas, les ordres de grandeur de β_v et de χ_Θ sont alors les mêmes; l'erreur relative que l'on commet en adoptant l'une des valeurs théoriques de β_v au lieu de la valeur expérimentale n'est que le double de celle commise dans les mêmes conditions pour χ_Θ . Mais, pour des pressions plus faibles (tabl. VII), $p = 2$ kg/cm², $\Theta_r = 0,62$ ou $\Theta_r = 0,81$ pour l'eau, ou encore (tabl. VI) $p = 1$ atm. $\Theta_r = 1,3$ pour l'air, les erreurs relatives sur β_v en adoptant l'une des équations théoriques sont dix fois supérieures aux erreurs relatives faites sur χ_Θ . Par ailleurs pour β_v , les valeurs ROCARD-BERTHELOT encadrent moins souvent la valeur expérimentale. Cette dernière elle-même est plus sujette à caution que dans le cas de χ_Θ , car les courbes p en fonction de Θ , pour V constant, sont presque des droites et l'on est pratiquement obligé de construire la courbe $\alpha = \frac{R \Theta}{V} - p$, pour ensuite obtenir $\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_v = \frac{R}{V} - \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \Theta}\right)_v$.

La formule (I,1) donnant $C_p - C_v = pV \alpha_p \beta_v$ avec $\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial V}{\partial \Theta}\right)_p$ montre que l'erreur relative sur cette différence est égale à :

$$(II,30) \quad \frac{d(C_p - C_v)}{C_p - C_v} = \frac{d \alpha_p}{\alpha_p} + \frac{d \beta_v}{\beta_v}.$$

si l'on néglige les erreurs faites sur p , V et Θ , ce qui n'est justifié que si ces trois variables ont été déterminées expérimentalement ou si la relation d'état utilisée donne avec une précision suffisante la troisième variable, V en général, les deux autres, p et Θ , étant fixées. Par ailleurs α_p et β_v sont du même ordre de grandeur et l'on peut considérer que :

$$\frac{d \alpha_p}{\alpha_p} \approx \frac{d \beta_v}{\beta_v}.$$

L'équation (II,30) montre donc que l'erreur relative sur $C_p - C_v$ est le double de celle que l'on commet sur β_v . Par conséquent, il faudrait que la relation d'état choisie réalise une concordance remarquable avec l'expérience pour qu'on puisse calculer avec certitude $C_p - C_v$ à 1 % près. Pratiquement ceci ne pourra s'envisager que pour Θ_r supérieur à 2 et p inférieur à 10 atm. ou encore pour Θ_r supérieur à 0,8 environ et p inférieur à 1 atm. Pour les autres domaines de pression et de température, on ne peut espérer obtenir systématiquement une précision suffisante sur $C_p - C_v$ à partir des équations théoriques ou semi-empiriques.

II,3.2 Limites d'emploi des équations d'état.

En se référant, autant qu'il est possible, aux mesures calorimétriques, l'examen des courbes et tableaux ci-dessus nous conduit à fixer, non des normes précises d'utilisation, mais des probabilités pour que telle relation d'état soit préférable à telle autre dans un cas précis.

S'il s'agit de la valeur d'un des paramètres χ_Θ , β_v , $C_p - C_v$, tout dépendra du domaine p , V , Θ , où l'on se place. Si l'on se propose de déterminer les valeurs à la pression p d'un des coefficients C_p , C_v , γ , problème théoriquement possible quand on connaît les valeurs $C_{p'}$, $C_{v'}$, γ' , en un point p' , il faudra également tenir compte de la variation $\Delta p = p - p'$, dont on étudie l'influence. Les opérations à effectuer en partant d'une relation d'état étant très différentes dans les deux cas, nous examinerons ceux-ci séparément. Dans le dernier, on admettra comme utilisables les relations dont on tirera $C_{p'}$, $C_{v'}$, γ' , à moins de 1 % des valeurs prises comme référence : les valeurs calorimétriques obtenues sur quelques gaz courants, air, eau, méthane. Dans l'autre cas, on procédera de même en faisant porter cette même tolérance de 1 % sur les valeurs expérimentales de $C_p - C_v$ par l'intermédiaire de α_p et β_v .

II.3.2.1 VARIATIONS DE C_p , C_v , γ AVEC p .

Nous remarquerons simplement que $[\Delta C_p]_p^{p'}$ ou $[\Delta C_v]_p^{p'}$ s'obtiennent à partir des graphiques ou des équations tendant à les représenter, par deux dérivations successives suivies d'une intégration. Ni le graphique, ni *a fortiori* l'équation ne sont rigoureux et leurs qualités représentatives ont été jugées davantage sur une bonne concordance des points plutôt que sur les pentes ou les rayons de courbure. C'est assez dire la prudence avec laquelle il conviendra d'accueillir les résultats ainsi obtenus, et ceci d'autant plus que nos critères calorimétriques ne recouvraient parfois qu'un très faible domaine. Nous avons même été obligé d'admettre dans les figures 8, 9, 10 et 11 des résultats expérimentaux provenant soit de dérivations graphiques, soit d'équations empiriques, généralement bien recoupés entre eux, il est vrai, et ceci pour des gaz aussi courants que l'air ou l'eau. A défaut de mesures calorimétriques, dont on ne peut que déplorer l'absence totale pour des gaz moins courants, les constructions graphiques, traduites ou non par une relation empirique, nous paraissent en effet les plus proches de l'expérience et les plus crédibles à condition de rester spécifiques; les tentatives d'extension faites par EDMISTER, entre autres, sont en effet décevantes. Les relations semi-empiriques de WOHL et de BRIDGMAN-BEATTIE ne semblent pas donner des résultats supérieurs à ceux déduits d'équations théoriques convenablement choisies (voir $[\Delta C_v]_0^p$ pour l'air, fig. 9). Comme par ailleurs ces dernières sont d'un maniement plus commode et surtout très générales, nous les préférons. La relation simplifiée de ROCARD est généralement plus proche de la réalité que celle de BERTHELOT pour $\Theta_r < 2$ (fig. 10, 11 et 12). Nous avons cependant conservé cette dernière, même dans ce domaine, d'une part, parce qu'elle est très employée dans les travaux antérieurs, d'autre part, et surtout, parce que l'ensemble des valeurs ROCARD-BERTHELOT encadre généralement la valeur réelle. La moyenne arithmétique est encore utilisable dans des régions où les valeurs sont excessives pour l'une, par défaut pour l'autre.

Du tableau III, tirons des exemples numériques :

— pour $\Theta = 423^\circ \text{ K}$, une augmentation de p égale à 2 kg/cm^2 à partir de $p = 0$, conduit à un accroissement relatif $\frac{[\Delta C_p]_0^p}{C_{p_0}}$ expérimental de 6 %, de 8 % (ROCARD), de 2 % (BERTHELOT). Même à cette faible pression les variations de C_p sont importantes; il est vrai qu'on est alors proche des conditions de *liquéfaction*;

— si nous examinons l'effet de cette même variation de pression $\Delta p = 2 \text{ kg/cm}^2$, au voisinage de $\Theta = 647^\circ \text{ K}$, $\Theta_r = 1$ et de $p_r = 0,7$, C_p augmente de 10 %, alors que les équations de ROCARD et de BERTHELOT donnent 2,5 et 1 % environ respectivement. Nous sommes alors trop près du *point critique* pour lequel C_p tend vers l'infini;

— toujours extrait de ce même tableau III et pour la température $\Theta_r = 1$, une variation $\Delta p = 2 \text{ kg/cm}^2$ à partir de $p = 0$ ne modifie que de 1 % la valeur initiale de C_{p_0} , en accord, du reste, avec l'équation de ROCARD alors que BERTHELOT laisse prévoir 0,5 %;

— pour $1 < \Theta_r < 2$, il faut encore être circonspect pour calculer l'influence sur C_p , C_v , γ de $\Delta p = 2 \text{ kg/cm}^2$, puisque l'examen de la *figure 8* montre l'existence de maxima ($\Theta_r = 1,075$ et $\Theta_r = 1,15$);

— pour $\Theta_r > 2$ enfin, les variations $[\Delta C_p]_{p'}$ ne sont plus que des termes correctifs, même pour des pressions élevées et des variations de l'ordre d'une dizaine d'atmosphères et les équations théoriques, celle de BERTHELOT surtout, conviennent parfaitement.

Un exemple numérique et spécifique peut surprendre ici. Nous l'avons cependant cité parce qu'il illustre typiquement l'ordre dans lequel disparaît la validité des équations d'état, lorsqu'on se rapproche de la liquéfaction ou du point critique :

— loin de ces derniers, lorsque Θ_r est supérieur à 2, on peut, en toute sûreté, utiliser les équations théoriques, surtout celle de BERTHELOT pour calculer l'influence sur C_p et C_v de variations de pression Δp voisines de 10 atm.;

— pour $1 < \Theta_r < 2$, et $p_r < 1$, il est préférable d'utiliser la moyenne arithmétique des valeurs ROCARD et BERTHELOT, en se limitant à des variations de pression de l'ordre de 2 atm.;

— on peut aussi prendre le problème en sens inverse et, se fixant l'intervalle de pression, trouver le domaine de température réduite permis. La variation $\Delta p = 1 \text{ atm.}$, autour de $p = 1 \text{ atm.}$, est particulièrement intéressante, car elle permet, à partir de mesures expérimentales à la pression ordinaire, d'extrapoler à la pression $p = 0$ et de comparer ainsi les résultats à ceux obtenus par voie spectroscopique. La moyenne arithmétique des valeurs ROCARD-BERTHELOT convient dans ce cas pour $\Theta_r > 0,8$.

Tels sont les domaines où l'on peut établir une conclusion générale. Cela n'exclut pas que, dans certains cas particuliers, on emploie encore l'équation de ROCARD pour des variations de pression plus considérables comme pour des régions plus proches du point critique ou de la liquéfaction. On étend même quelque peu les conditions de validité, au prix de complications de calcul, par l'emploi de l'équation de ROCARD complète (voir *fig. 10* la courbe pour $\Theta_r = 0,7$). Mais on est vite arrêté dans cette voie, et il ne reste plus au voisinage de $p_r = \Theta_r = 1$ ou de la liquéfaction que de trier comme on peut les équations empiriques ou les réseaux expérimentaux dont les qualités sont très inégales selon les corps considérés. L'équation de KOCH pour l'eau par exemple, paraît particulièrement remarquable (voir *fig. 10* et *11*) sauf pour $\Theta_r = 0,81$ et $p_r = 0,133$.

Mais, d'une façon générale, la possibilité qu'offrent les relations d'état, d'établir C_p et C_v dans tout le domaine p , V , Θ , à partir d'une valeur particulière, est illusoire.

Des mesures de C_p et de C_v calorimétriques, réparties dans le champ de pression en s'inspirant des considérations ci-dessus, nous semblent indispensables.

II.3.2.2 DÉTERMINATION DE β_v , χ_Θ , $C_p - C_v$.

Il n'est plus possible, dans ce cas, d'utiliser les critères calorimétriques : pour employer ces derniers au contrôle de χ_Θ et de β_v , il faudrait, en effet, passer par l'intermédiaire de γ ; nous avons déjà indiqué les raisons qui nous ont fait rejeter cette solution (p. 36). Par ailleurs, les valeurs directes, sûres, de C_v sont extrêmement rares et sporadiques dans l'échelle des pressions et des températures, ce qui élimine aussi les critères calorimétriques pour $C_p - C_v$.

Mais nous pouvons, ici, nous référer aux réseaux d'isothermes; χ_Θ , β_v , $C_p - C_v$ étant directement reliés aux tangentes des courbes expérimentales, s'obtiennent par une seule opération graphique, alors que trois étaient nécessaires pour atteindre C_p ou C_v . Les résultats pour ces deux derniers paramètres tiennent beaucoup plus aux procédés employés dans ces opérations qu'à la précision du tracé initial; les valeurs des tangentes à une courbe joignant les points expérimentaux peuvent, par contre, être suffisamment précises pour pouvoir encore être qualifiées d'expérimentales elles-mêmes.

Examinons les différents types de relations que nous avons déjà distinguées précédemment :

— les équations semi-empiriques ne donnent pas, dans l'ensemble, de meilleurs résultats que les équations théoriques simplifiées;

— l'équation complète de ROCARD elle-même ne permet guère d'obtenir systématiquement des valeurs plus satisfaisantes;

— l'emploi simultané des équations simplifiées de ROCARD et de BERTHELOT est toujours très intéressant, car les résultats qu'on en tire encadrent ceux d'origine expérimentale (voir tabl. IV à VII).

On peut délimiter les domaines où les valeurs obtenues par les formules (II,10) et (II,11) pour χ_Θ et (II,12) et (II,13) pour β_v présentent un écart relatif inférieur à ε ; ce sont donc aussi ceux où les moyennes arithmétiques $\frac{\chi_{\Theta_{\text{Roc.}}} + \chi_{\Theta_{\text{Berth.}}}}{2}$ et $\frac{\beta_{v_{\text{Roc.}}} + \beta_{v_{\text{Berth.}}}}{2}$ sont égales aux valeurs expérimentales à moins de $\pm \frac{\varepsilon}{2}$ près. Quant à $C_p - C_v$, l'erreur relative sur ce paramètre sera inférieure à $\pm \varepsilon$, lorsque $\left| \frac{d\beta_v}{\beta_v} \right|$ est inférieur à $\frac{\varepsilon}{2}$.

La figure 13 est obtenue en calculant les points Θ_r , p_r tels que :

$$(II,31) \quad \frac{\chi_{\Theta_{\text{Roc.}}} - \chi_{\Theta_{\text{Berth.}}}}{\frac{\chi_{\Theta_{\text{Roc.}}} + \chi_{\Theta_{\text{Berth.}}}}{2}} = \varepsilon$$

et :

$$(II,32) \quad \frac{\beta_{v_{\text{Roc.}}} - \beta_{v_{\text{Berth.}}}}{\frac{\beta_{v_{\text{Roc.}}} + \beta_{v_{\text{Berth.}}}}{2}} = \varepsilon$$

avec $\varepsilon = 0,01$.

Si l'on adopte, dans les calculs, les moyennes arithmétiques des valeurs tirées des équations de ROCARD et de BERTHELOT, on peut être assuré qu'au-dessus de la courbe inférieure :

$$\left| \frac{d \chi_{\Theta}}{\chi_{\Theta}} \right| \leq 0,005;$$

au-dessus de la courbe supérieure :

$$\left| \frac{d \beta_v}{\beta_v} \right| \leq 0,005 \quad \text{et} \quad \left| \frac{d (C_p - C_v)}{(C_p - C_v)} \right| \leq 0,01.$$

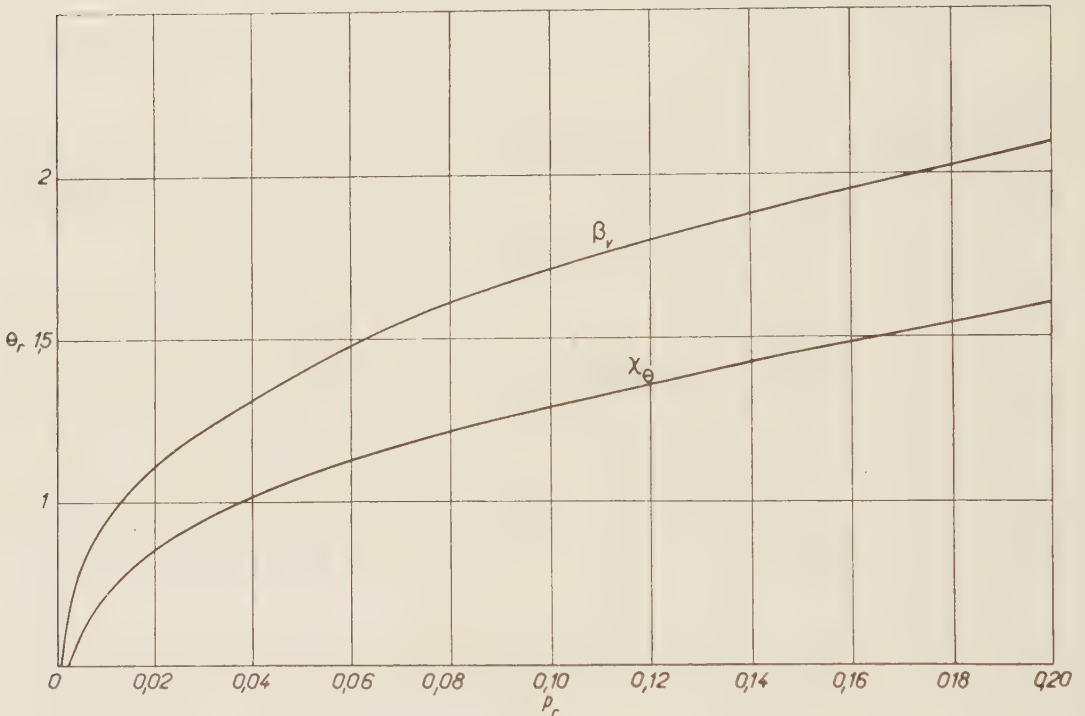


Fig. 13. — Domaine Θ_r, p_r où $\frac{d \chi_{\Theta}}{\chi_{\Theta}} \leq 0,005$, $\frac{d \beta_v}{\beta_v} \leq 0,005$ et $\frac{d (C_p - C_v)}{C_p - C_v} \leq 0,01$

Comme il s'agit d'un calcul d'erreur, on remarque que :

$$\frac{\chi_{\Theta \text{Roc.}} + \chi_{\Theta \text{Berth.}}}{2} \# \frac{1}{p}, \quad \frac{\beta_{v \text{Roc.}} + \beta_{v \text{Berth.}}}{2} \# \frac{1}{\Theta}.$$

Si l'on avait adopté ces deux valeurs dans les relations (II,31) et (II,32), nous aurions eu des courbes pratiquement confondues avec celles de la figure 13 et données par :

$$p_r f(\Theta_r) = \varepsilon,$$

$f(\Theta_r)$ étant une fonction de Θ_r seul. L'abscisse p_r des points est donc, pour chaque Θ_r , proportionnelle à l'erreur relative tolérée. Des courbes tracées, on déduit en conséquence

immédiatement celles valables pour une autre valeur de ε , par une affinité parallèle à l'axe des p_r et égale à $\frac{\varepsilon}{0,01}$.

Avec la tolérance de 1 % sur $C_p - C_v$, la *figure 13* montre que :

— pour $\Theta_r < 1$, le domaine où l'on peut utiliser les équations théoriques est limité à des pressions inférieures à 1 atm.;

— pour $\Theta_r > 2$, il est possible d'étendre les calculs jusqu'à $p_r = 0,1$, soit plusieurs atmosphères;

— pour le domaine au-dessous des courbes, on ne peut espérer obtenir systématiquement la précision égale à 0,5 % sur χ_Θ et β_v et à 1 % sur $C_p - C_v$ à partir des équations théoriques. Il reste à envisager l'emploi des déterminations expérimentales dont nous avons vérifié la possibilité d'exactitude dans le cas de l'air et de l'eau. Mais on ne peut plus établir de loi générale et l'importance des erreurs que l'on peut commettre est là aussi à étudier spécifiquement.

Nous avons exploré le domaine p, v, Θ , où sont valables les équations d'état théoriques :

— l'équation réduite proposée par ROCARD, employée conjointement à la classique équation de BERTHELOT, apporte quelque amélioration à ce qu'on obtenait par cette seule dernière relation. En particulier, on passera des mesures expérimentales pour une atmosphère, aux valeurs calculées à pression nulle d'après les mesures spectroscopiques, jusqu'à une température réduite de l'ordre de 0,8. Dans ces conditions, l'erreur relative maxima dont restent entachées les valeurs de C_p ou de C_v est de l'ordre de 0,01; si on la tolère, on voit que l'on peut extrapoler C_p de 1 atm. à 0;

— en dehors des équations d'état qui sont fondées sur une loi de forces intermoléculaires en fonction des distances, il y a toutes les relations empiriques et en général spécifiques; on constate, sans plus, que certaines paraissent donner des résultats remarquables (KOCH pour l'eau), sans qu'il soit possible de savoir pourquoi, ou de donner les critères d'un choix;

— une relation d'état généralisable à tous les gaz, de validité très étendue dans le domaine p, v, Θ , devrait se fonder sur une connaissance très approfondie des forces intermoléculaires. Le niveau où nous sommes parvenus actuellement, en ce domaine, semble insuffisant pour qu'on puisse songer adopter les méthodes qui font entièrement reposer sur les relations d'état, la détermination en fonction de p , de C_p ou de C_v , dans un domaine de plusieurs atmosphères;

— en ce qui concerne χ_Θ , β_v ou $C_p - C_v$, l'utilisation de la moyenne arithmétique des valeurs ROCARD-BERTHELOT, permet d'étendre la validité des équations théoriques. Cependant, la précision de 0,01 sur $C_p - C_v$ et celle de 0,5 millième sur χ_Θ ou de 0,5 centième sur β_v , dont nous avons reconnu la nécessité (voir § I,3.2.3) ne peut s'atteindre par cette voie que dans un domaine de température et de pression, à peu près identique pour ces trois paramètres, mais très limité (*fig. 13*), surtout si $\Theta_r < 1$. En dehors de ce domaine, il faut : soit mesurer directement χ_Θ ou β_v à partir des conditions

de température et de pression où l'on désire obtenir χ_s ou β_s , donc γ ; soit avoir recours à une équation empirique dont on aura au préalable testé l'exactitude. L'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas d'utiliser une équation d'état théorique générale suffisamment précise.

Dans la mesure où l'on pourra affirmer connaître χ_θ et β_v avec une précision suffisante, la détermination des chaleurs spécifiques à n'importe quelle température et pression pourra se faire :

- soit par la mesure calorimétrique de C_p et le calcul de $C_p - C_v$;
- soit par les mesures de C_p par voie calorimétrique et de χ_s ou de β_s à partir desquels on calculera γ par (I,22) ou (I,23);
- soit par le calcul de $C_p - C_v$ et la mesure de χ_s ou de β_s d'où l'on déduit γ par (I,22) ou (I,23).

Les mesures calorimétriques de C_p sont d'un emploi délicat à pression variable et les modalités de mise en œuvre très limitées; d'où l'intérêt des mesures de χ_s ou de β_s , d'autant plus que le rapport γ intervient seul, sans qu'il soit besoin d'explicitier les deux chaleurs spécifiques C_p , C_v , dans un grand nombre de questions.

CHAPITRE III

LES MÉTHODES THERMODYNAMIQUES

DE MESURE DE γ_s OU DE β_s

PASSAGE A γ

III,1

EXPOSÉ DES MÉTHODES

L'équation d'état étant supposée connue, l'obtention de γ à partir des données expérimentales thermodynamiques peut se faire de deux manières différentes :

— soit indirectement en déduisant γ d'un certain nombre de caractéristiques du gaz considéré (en particulier α_p et β_v);

— soit directement en utilisant la définition même de ce paramètre, formules (I,7) et (I,8), et, en mesurant γ_s ou β_s ; γ_Θ et β_v sont alors donnés par la relation d'état (voir chap. précédent).

III,1.1 Déduction de γ à partir de données expérimentales thermodynamiques.

Parmi les calculs de ce genre qui aient donné des résultats intéressants et relativement précis sont ceux indiqués par LEDUC [21]. Ils ne s'appliquent toutefois qu'aux vapeurs. Les caractéristiques thermodynamiques qu'il est nécessaire de connaître sont :

— les coefficients $\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \Theta} \right)_p$ et β_v de la vapeur aux températures considérées;

— la pression maxima F et, avec précision, la variation de celle-ci avec la température Θ ;

— la chaleur spécifique c'_p à pression constante du liquide et la chaleur latente de vaporisation L en fonction de Θ .

LEDUC a donné des formules pour tout le domaine situé au-dessous de l'isotherme critique. Mais nous n'indiquerons ici que les calculs pour les vapeurs saturantes. Le passage aux vapeurs sèches s'effectue par le moyen des équations (I,20) et (I,21) et le chapitre précédent nous en a montré l'imprécision près de la liquéfaction, quelle que soit l'équation d'état choisie.

Considérons l'unité de masse du liquide, en équilibre avec sa vapeur à la température Θ , dans l'état représenté par le point A et portons-la à la température $\Theta + \Delta \Theta$, en A' sur la courbe de saturation; il faut fournir une quantité de chaleur dq_l telle que $\frac{dq_l}{d\Theta} = m_l$, m_l étant la chaleur spécifique du liquide de saturation (fig. 14). De même, portons de Θ à $\Theta + \Delta \Theta$, l'unité de masse de la vapeur saturée (segment BB' de la courbe de saturation); il faut lui fournir la chaleur dq_v et le rapport $\frac{dq_v}{d\Theta} = m_v$ est la chaleur spécifique de la vapeur saturée.

En B, la vapeur peut également être considérée comme un gaz de chaleurs spécifiques c_p et c_v ; en A, la chaleur spécifique du liquide homogène à pression constante est c'_p . Posant $p = F$, pression de la vapeur saturante à la température Θ , v et v_l volumes

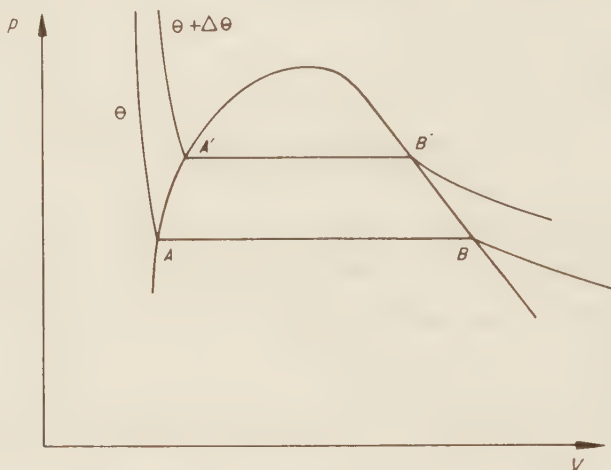


Fig. 14. — Isothermes d'un gaz pour $\Theta < \Theta_c$

spécifiques respectivement de la vapeur sèche en B et du liquide en A, considérés comme des fluides homogènes, on trouve (voir [VI], *Thermodynamique*, de BRUHAT, p. 288) :

$$(III,1) \quad m_v - m_l = c_p - c'_p - \Theta \left[\frac{\partial v}{\partial \Theta} - \frac{\partial v_l}{\partial \Theta} \right]_p \frac{dF}{d\Theta}.$$

L étant la chaleur latente de vaporisation. On peut démontrer également (BRUHAT, p. 292) que :

$$(III,2) \quad m_v - m_l = \frac{dL}{d\Theta} - \frac{L}{\Theta},$$

et, par conséquent, en éliminant $m_v - m_l$:

$$(III,3) \quad c_p = c'_p + \Theta \left[\frac{\partial v}{\partial \Theta} - \frac{\partial v_l}{\partial \Theta} \right]_p \frac{dF}{d\Theta} + \frac{dL}{d\Theta} - \frac{L}{\Theta}.$$

La formule (III,3) est rigoureuse; en fait, il est possible de négliger, comme l'avait fait du reste LEDUC, $\left(\frac{\partial v_l}{\partial \Theta} \right)_p$ devant $\left(\frac{\partial v}{\partial \Theta} \right)_p$, ce qui revient à dire que $m_l \neq c'_p$.

Ceci est admissible puisque $\left(\frac{\partial v}{\partial \Theta}\right)_p$ est de l'ordre de mille fois $\left(\frac{\partial v_l}{\partial \Theta}\right)_p$. On aboutit alors à :

$$c_p = c'_p + \frac{dL}{d\Theta} - \frac{L}{\Theta} + \Theta \left(\frac{\partial v}{\partial \Theta}\right)_p \frac{dF}{d\Theta}, \quad (\text{III,4})$$

$$c_p = c'_p + \frac{dL}{d\Theta} - \frac{L}{\Theta} + \Theta v \alpha_p \frac{dF}{d\Theta}.$$

Soit, d'après (I,16) :

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} = \frac{\frac{dF}{d\Theta}}{\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_v} + \frac{c'_p + \frac{dL}{d\Theta} - \frac{L}{\Theta}}{\Theta \left(\frac{\partial v}{\partial \Theta}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_v} \quad (\text{III,5})$$

$$\frac{\gamma}{\gamma-1} = \frac{\frac{dF}{d\Theta}}{p \beta_v} + \frac{c'_p + \frac{dL}{d\Theta} - \frac{L}{\Theta}}{p \Theta v \alpha_p \beta_v}.$$

Mais, comme l'avait déjà reconnu LEDUC, les fonctions F , L et c'_p , de même, comme nous l'avons vu, que α_p et β_v , ne sont pas toujours connues avec une précision suffisante. Par ailleurs, on ne peut guère apprécier l'erreur commise sur γ à partir des erreurs expérimentales sur F , ni sur la relation d'état, ni *a fortiori* ses dérivées. Nous nous en tiendrons à l'opinion de LEDUC lui-même : « Il est entendu que la troisième décimale de γ ne saurait être garantie, j'aime à croire que la deuxième n'est pas compromise en général ». Du reste, LEDUC estimait très sagement cette précision comme étant égale, voire supérieure, à celle des autres méthodes utilisées auparavant.

Toutefois, si l'on peut arriver à réunir les données qu'elle exige, cette méthode est intéressante, d'une part, parce qu'elle relie entre elles des caractéristiques thermodynamiques très différentes d'un même corps, d'autre part, et surtout, parce que les mesures directes sont très incertaines dans le domaine des vapeurs saturantes.

Nous utiliserons donc cette méthode à titre comparatif et, à partir des données les plus récentes, nous calculerons ainsi le γ d'un certain nombre de vapeurs (voir chap. VII). LEDUC [21] s'était borné au cas du benzène, de la vapeur d'eau et de l'éther; plus tard, DÉJARDIN [22], utilisant cette méthode avait déterminé γ pour le cyclohexane.

III,1.2 Obtentions expérimentales directes de χ_s , β_s ou Γ .

Dans ces méthodes, nous serons amené à distinguer deux cas :

α) les variations Δp , Δv , $\Delta \Theta$, au cours d'une évolution isentropique sont faibles et on les assimile aux différentielles; on obtient donc directement χ_s ou β_s et par conséquent γ par des formules telles que (II,28), (II,28 bis) ou (II,29);

β) les variations de p , v ou Θ sont relativement importantes, mais telles cependant qu'on puisse toujours considérer γ comme constant dans les limites de l'expérience. Si $f(p, v, \Theta) = 0$ est l'équation d'état du gaz employé, on est alors amené à remplacer, dans les expressions (I,22) et (I,23), $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\Theta$ et $\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_v$ par :

$$(III,6) \quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\Theta = - \frac{\frac{\partial f(p, v, \Theta)}{\partial p}}{\frac{\partial f(p, v, \Theta)}{\partial v}}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_v = - \frac{\frac{\partial f(p, v, \Theta)}{\partial \Theta}}{\frac{\partial f(p, v, \Theta)}{\partial p}}.$$

L'équation différentielle d'une isentropique est alors donnée par :

$$(III,7) \quad \gamma \frac{\partial f}{\partial v} dv + \frac{\partial f}{\partial p} dp = 0$$

ou :

$$(III,8) \quad (\gamma - 1) \frac{\partial f}{\partial p} dp + \gamma \frac{\partial f}{\partial \Theta} d\Theta = 0.$$

L'intégration, si elle peut s'effectuer, conduit à des équations en termes finis, identiques à celles de LAPLACE, obtenues lorsque $f(p, v, \Theta) = pv - \frac{R}{M} \Theta = 0$. Appelant, comme nous l'avons déjà fait Γ la valeur que l'on obtient pour γ à partir de ces équations, il vient, dans ce cas particulier :

$$(III,9) \quad pv^\Gamma = C^{te}$$

et :

$$(III,9 \text{ bis}) \quad p^{\Gamma-1} \Theta^{-\Gamma} = C^{te}.$$

Mais, le plus souvent, l'intégration de (III,7) ou (III,8) est difficile ou même impossible et l'on préfère tirer Γ des équations (III,9) ou (III,9 bis) et appliquer les corrections (II,28 bis) ou (II,29) qui ne conviennent, en toute rigueur, que pour le premier cas α envisagé ci-dessus, mais restent admissibles ici puisque les variations de p , v ou Θ sont, par hypothèse, petites.

Pour une transformation isentropique finie, nous emploierons (III,9) et (III,9 bis), mais nous conserverons la notation Γ pour rappeler qu'il y a lieu de faire une correction pour obtenir le γ cherché et que Γ n'est nullement égal à γ_0 , rapport des chaleurs spécifiques du gaz à l'état parfait lorsque p tend vers 0.

Les obtentions expérimentales directes de χ_s , β_s ou Γ peuvent s'effectuer de deux façons différentes :

— soit par des mesures de deux des variables p , v , Θ dans une transformation considérée comme isentropique;

— soit par la mesure de l'effet des variations Δp , Δv , $\Delta \Theta$, sur un paramètre qui en dépend.

III,1.2.1 MESURES DE DEUX DES VARIABLES p , v , Θ , ATTENANT A UNE ÉVOLUTION ISENTROPIQUE.

a) Mesures de p et de v .

Considérons une masse m de gaz, enfermée dans une enceinte de volume V_0 à la pression p_0 . Provoquons une évolution isentropique de ce gaz en faisant passer le volume de l'enceinte à la valeur V , la pression du gaz étant alors p , la masse m restant toujours la même (appareil supposé étanche).

L'équation (III,9) peut, dans ces conditions, s'écrire :

$$\log p_0 + \Gamma \log V_0 = \log p + \Gamma \log V,$$

soit encore :

$$(III,10) \quad \Gamma = \frac{\log p - \log p_0}{\log V_0 - \log V}.$$

Les deux principaux utilisateurs de cette méthode de détermination de γ l'emploient dans des conditions très différentes :

— MANOEUVRIER [23] et ses principaux successeurs, FOURNIER [24], GUÉRITOT [25] et WORTHING [26] ont effectué des faibles variations de volume, donc de pression, qui, rapportées à V_0 , restaient inférieures à 1 %. Par exemple, MANOEUVRIER utilisait des surpressions $\Delta p = p - p_0$ variant de 1 à 9 mm de mercure pour une pression p_0 de l'ordre de la pression atmosphérique. Le volume des ballons était environ de 50 l et les variations de volume $\Delta V = V_0 - V$ comprises entre 0,07 l et 0,42 l. Ces variations, jugées faibles, lui permettaient d'utiliser l'équation (I,22) qui s'écrit ici :

$$(III,10 \text{ bis}) \quad \gamma = - V_0 \chi_\Theta \frac{\Delta p}{\Delta V};$$

— par ailleurs, on peut déterminer également un coefficient Γ à l'aide de la formule (III,10) sur un moteur à explosion, p_0 , V_0 et p , V caractérisant le gaz avant et après la compression respectivement. Mais, dans ces conditions, même en considérant la transformation comme isentropique, il est difficile d'admettre que Γ reste constant dans l'intervalle p_0 , p , et l'on obtient seulement une valeur moyenne qui est, du reste, celle à laquelle s'intéressent les motoristes.

b) Double mesure de p .

On peut également se proposer de mesurer directement la loi de compressibilité du gaz dans une transformation isotherme de p à p' et dans une transformation isentropique de p à p_0 . C'est le principe de la mesure classique de CLÉMENT et DESORMES [27] et des successeurs, KOHLRAUSCH [28], RÖNTGEN [29], HIRN [30], etc. Pour améliorer la précision, ces derniers augmentaient les surpressions initiales de telle sorte que l'expression :

$$(III,11) \quad \gamma = \frac{dp_s}{dp_\Theta} = \frac{p - p_0}{p - p'},$$

initialement valable quand on peut confondre les différentielles dp_Θ et dp_s avec des différences finies, devient inemployable. On est obligé d'utiliser une relation d'état,

ce qui ôte à la méthode sa principale originalité et son intérêt. Partant toujours de (III,9) et de (II,1), on peut montrer que :

$$(III,11 \text{ bis}) \quad \Gamma = \frac{\log p - \log p_0}{\log p - \log p'}.$$

Les inconvénients spécifiques, en particulier la longue durée de l'évolution isotherme où il faut maintenir rigoureusement constante la température extérieure, ont fait pratiquement abandonner cette méthode.

c) *Mesures de p et de Θ (ou de la masse m).*

Certains expérimentateurs ont préféré mesurer les températures Θ au cours de l'évolution isentropique malgré les difficultés expérimentales. Le principe d'une telle méthode a été indiqué et mis en œuvre par LÜMMER et PRINGSHEIM [31], puis repris en particulier par MAKOWER [32], PARTINGTON [33], BRINKWORTH [34], EUCKEN et VON LÜDE [35], KISTIakovSKY et RICE [36].

Un vase de grandes dimensions (100 l par exemple) est placé à température constante Θ_0 ; il contient un gaz sous une pression p , légèrement supérieure à la pression atmosphérique p_0 (surpressions de l'ordre de 50 à 170 mm de mercure, selon les expérimentateurs). On ouvre le récipient; le gaz passe alors à la pression p_0 et la détente s'accompagne d'un refroidissement $\Theta_0 - \Theta$ de quelques degrés. Le retour à l'isotherme initiale de la méthode CLÉMENT-DESORMES est supprimé. L'équation (III,9 bis) conduit à :

$$(III,12) \quad \Gamma = \frac{\log p - \log p_0}{(\log p - \log p_0) - (\log \Theta - \log \Theta_0)}.$$

La partie la plus délicate de l'expérience est la détermination de Θ à l'intérieur de l'enceinte puisque la température baisse au cours de la détente pour remonter ensuite à la valeur du bain extérieur. On enregistre les variations de Θ en fonction du temps avec un appareil peu inerte, genre bolomètre, constitué par une résistance en fil de platine très fin (de l'ordre de 1 micron). Pratiquement cette méthode est difficilement applicable aux mesures à températures élevées et plus mal encore aux mesures à pressions différentes de la pression atmosphérique.

Nous citerons également une méthode qui s'apparente à celle de LÜMMER et PRINGSHEIM et qui a été indiquée par LEDUC [21 bis], sans être malheureusement appliquée réellement. Elle consiste à peser les masses m et m_0 de gaz contenues dans le récipient successivement avant et après la détente. On peut alors écrire :

$$m_0 = \frac{m \times V}{V_0},$$

avec :

$$pV^\Gamma = p_0 V_0^\Gamma,$$

d'où l'on tire :

$$(III,13) \quad \Gamma = \frac{\log p - \log p_0}{\log m - \log m_0}.$$

On est cependant conduit à effectuer des pesées sur des masses de gaz faibles par rapport au poids du récipient qui les contient et à fermer la communication avec l'atmosphère à la fin de la détente. La principale difficulté consiste justement à définir la fin de cette détente.

III,1.2.2 MESURES DE L'EFFET D'UNE ÉVOLUTION ISENTROPIQUE SUR UN PARAMÈTRE ANNEXE.

Les méthodes envisagées jusqu'ici utilisaient des variations de pression, de volume ou de température qui apparaissent comme directement reliées à γ , si l'on se reporte à la définition même de cette constante. Une autre possibilité, que nous allons exposer brièvement, fait intervenir un paramètre qui est lié à γ indirectement : la vitesse du son dans le gaz considéré ou la période d'un oscillateur dont le gaz constitue un des éléments.

a) Mesure de la célérité $\mathcal{U}$ du son.

Si dp est la variation de pression et $d\rho$ la variation de masse spécifique du gaz au cours des compressions et détentes, supposées isentropiques, accompagnant la propagation d'une onde sonore, on sait que (voir FOCH [VII], *Mécanique des Fluides*, p. 4) la célérité $\mathcal{U}$ est donnée par :

$$(III,14) \quad \mathcal{U} = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s},$$

ρ étant égal à $\frac{1}{v}$, on peut encore écrire :

$$(III,14 \text{ bis}) \quad \mathcal{U} = \sqrt{-v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s}$$

et, en utilisant la relation (I,22) :

$$(III,15) \quad \mathcal{U} = \sqrt{-\gamma v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\omega}.$$

$\mathcal{U}$ est donc relié à γ . Remarquons toutefois que, dans la formule (III,14), $\mathcal{U}$ représente la célérité des ébranlements infiniment petits, se propageant en ondes planes, dans un fluide indéfini qu'on suppose être un milieu continu. Lorsqu'on a affaire à des ébranlements finis et que, par ailleurs, on effectue les mesures dans des tuyaux, on est conduit à mesurer une célérité $\mathcal{U}'$ et à passer à la célérité $\mathcal{U}$ de la formule (III,14) par des termes correctifs. En particulier, la correction due au tuyau est fonction de d , son diamètre, de la viscosité du gaz et de la fréquence N du son. C'est ainsi que la relation donnée par KIRCHHOFF est de la forme :

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}' \left[1 + \frac{C}{d\sqrt{N}} \right],$$

C variant avec le gaz utilisé. Mais les formules de correction supposent la propagation par ondes planes et sont malgré tout peu sûres.

On détermine $\mathcal{U}'$ en mesurant la longueur d'onde d'ondes stationnaires à la fréquence N ; on a alors $\mathcal{U}' = N\lambda$. On opère par comparaison à l'air généralement, en conservant constante la fréquence N ; dès lors, si l'on néglige les termes correctifs et en affectant de l'indice a les mesures relatives à l'air :

$$(III,16) \quad \frac{\gamma}{\gamma_a} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_a}\right)^2 \times \left(\frac{v_a}{v}\right)^2 \times \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\Theta_a}}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\Theta}}.$$

La mesure de γ est donc ramenée à celle des longueurs d'onde λ et λ_a .

Si l'on s'arrange au contraire pour conserver la même longueur d'onde dans les deux expériences avec l'air et avec le gaz, on a alors :

$$(III,17) \quad \frac{\gamma}{\gamma_a} = \left(\frac{N}{N_a}\right)^2 \left(\frac{v_a}{v}\right)^2 \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\Theta_a}}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\Theta}}$$

et la mesure de γ exige la détermination des fréquences N et N_a .

Les appareils utilisent l'une ou l'autre de ces modalités. Signalons les expériences de KUNDT [37], de GEIGER [38], de THIESEN [39], de QUINCKE [40]. Depuis une quinzaine d'années, les fréquences utilisées sont celles des ultra-sons; les ondes se rapprochent ainsi davantage des ondes planes. On peut citer les mesures de PIERCE [41], de SHERRATT et GRIFFITHS [42], d'EUCKEN et BECKER [43], etc. Les fréquences des ultra-sons sont telles que la correction due au tuyau, comme le défaut d'adiabaticité, peuvent être considérés comme négligeables, mais il apparaît une autre perturbation qui, bien que prévue par Lord RAYLEIGH [44], n'a été mise en évidence que vers 1930 environ [45] : la dispersion du son ou variation avec la fréquence de la célérité du son dans un gaz libre. On est, dès lors, obligé d'effectuer des mesures à diverses fréquences et, à l'aide de formules établies en particulier par KNESER [45], d'extrapoler à la fréquence 0; c'est cette valeur ou célérité vraie que l'on utilise pour le calcul de γ . Nous examinerons plus loin (§ III,2.1.4), la légitimité de cette manière de faire.

b) Mesure de la période d'un oscillateur.

Dans le cadre de ce paragraphe, nous n'exposerons que très rapidement cette détermination; le principe sur lequel elle est fondée nous a paru devoir être retenu pour nos propres mesures; nous serons donc amené à lui consacrer un chapitre.

Soit un récipient susceptible d'être fermé dont le volume peut subir des variations ΔV harmoniques; appelons V_0 , le volume d'équilibre vers lequel il est ramené par différentes forces élastiques, dépendant de la nature des parois par exemple, et Ω_p la pulsation propre de ces variations, lorsqu'il est fermé sur un gaz donné :

$$V = V_0 + \Delta V_m \cos \Omega_p t.$$

Les variations $V - V_0 = \Delta V$ créent des surpressions ou des détente Δp par rapport à la pression initiale de remplissage p_0 . ΔV et Δp sont reliés par la formule déjà donnée (III,10 bis) :

$$\Delta p = -\gamma \frac{\Delta V}{V_0 \chi_\Theta}.$$

Aux forces de rappel élastiques déjà mentionnées, s'ajoutent celles dues au gaz. La période propre $\frac{2\pi}{\Omega_p}$ des oscillations est liée à Δp , donc à γ .

III,2

EXAMEN COMPARATIF DES MÉTHODES DE DÉTERMINATIONS DIRECTES DE χ_s , β_s , OU Γ

Mettant à part les calculs de LEDUC, on peut examiner, pour chacune des méthodes décrites, les points rendus délicats, soit par des questions de principe d'ordre thermodynamique, soit par des difficultés de mesures, et examiner comment la mise en œuvre se prête à surmonter ces deux ordres de difficulté.

III,2.1 Sujétions d'ordre thermodynamique.

Les méthodes de détermination de γ présupposent la connaissance d'une équation d'état; elles donnent, par exemple, χ_s ou β_s ; γ s'en déduit si l'on y adjoint les valeurs χ_Θ et β_v tirées des relations d'état. Le chapitre II est consacré à l'examen de celles-ci et illustre les difficultés rencontrées dans certains domaines à atteindre χ_Θ et β_v , au voisinage de la liquéfaction en particulier.

Restent pour les mesures de χ_s , β_s ou Γ les sujétions d'isentropie sous le double aspect de la réversibilité et de l'adiabaticité, la question de l'amplitude maxima des variations de pression et le choix de la durée de l'évolution que l'on se propose d'imposer au gaz. A cette dernière étude est liée l'influence des impuretés, que nous signalerons donc également dans ce paragraphe.

III,2.1.1 RÉVERSIBILITÉ.

Toutes les formules citées plus haut utilisent $pv^\Gamma = C^{te}$, ou des relations équivalentes dont il ne faut pas perdre de vue qu'elles impliquent la réversibilité. Celle-ci paraît pouvoir être respectée dans des compressions et détente sinusoïdales ou tout au moins continues, même celles de fréquence élevée; c'est le cas réalisé par un système d'ondes stationnaires sonores ou ultra-sonores.

Beaucoup plus suspectes *a priori* sont les détente (ou les compressions) provoquées par une discontinuité de pression, comme c'est le cas pour les expériences de CLÉMENT-DESORMES ou de LÜMMER et PRINGSHEIM.

L'application de la loi $pv^\Gamma = C^{te}$ doit être faite à une même masse de gaz, si l'on mesure le couple p, v . L'expérience CLÉMENT-DESORMES ne répond pas exactement à cette condition puisqu'une partie du gaz s'est échappée lors de la détente. Là encore des corrections sont admissibles pour les surpressions faibles, déjà imposées par d'autres considérations.

La méthode LÜMMER-PRINGSHEIM échappe à cette critique, si la masse de gaz qui entoure l'instrument détecteur des variations de la température suit une courbe de détente isentropique. Pour qu'il en soit ainsi, tous les éléments de volume du gaz doivent subir la même détente, supposée adiabatique, puisque par hypothèse les quantités p , v , Θ , sont alors homogènes dans toute l'enceinte; encore s'agirait-il de définir cette dernière. Supposons, pour fixer les idées, que le gaz passe par une tuyère, siège d'un écoulement isentropique et calculable par la théorie d'HUGONIOR. Il paraît indiqué d'arrêter l'enceinte à la limite du domaine amont et du domaine aval, domaines entendus par exemple au sens de FOCH. Or, la position de cette limite est une fonction du temps, puisque l'écoulement n'est pas permanent; le domaine aval envahit la tuyère et l'enceinte à la fin de la détente, alors qu'au début de l'écoulement il se situait au voisinage de l'embouchure. Ces difficultés ne semblent pas avoir été prises en considération par les auteurs de la méthode, en un temps où, il est vrai, la théorie de l'écoulement en tuyère était peu avancée, ni par les successeurs. Or, le traitement par la thermodynamique classique, où sont négligées les énergies cinétiques, ne nous semble plus justifié ici où des surpressions de 5 cm de mercure créent des vitesses d'éjection de l'ordre de 100 m/s.

Aucun auteur n'ayant apporté d'attention particulière au profil du trou d'éjection, les montages expérimentaux utilisés comportent de simples orifices, non décrits en général, fermés par des soupapes; l'écoulement, dans ces conditions, est alors parfaitement irréversible, ce qui, évidemment, n'est pas fait pour faciliter les choses; la détente se situe alors entre l'écoulement réversible en tuyère et la détente JOULE-THOMSON.

Il est possible que l'influence quantitative de ce que nous venons d'exposer soit faible; il est possible aussi que les expérimentateurs aient corrigé les perturbations qui en résultent par empirisme, en s'attachant à avoir des orifices suffisamment faibles pour que l'écoulement ne devienne pas oscillatoire amorti entre le récipient et l'extérieur et suffisamment grands cependant pour ne pas conduire à des durées rédhibitoires quant à l'adiabaticité. Il semble cependant qu'en l'absence d'une étude de l'écoulement dans chaque cas particulier, la méthode soit insuffisamment fondée théoriquement en ce sens qu'elle oblige à poser *a priori* la réversibilité de l'évolution d'une partie de la masse gazeuse sans qu'on puisse apporter ni justifications, ni corrections.

III,2.1.2 ADIABATICITÉ.

Dans les évolutions que subit le gaz, les échanges de chaleur doivent être réduits au minimum; une adiabaticité parfaite étant impossible à réaliser, il est évident qu'il faudra là effectuer un compromis entre les exigences théoriques et les possibilités expérimentales. Les premières impliquent des récipients de volume V aussi grand que possible, en matériau isolant, où la surface de contact S avec l'extérieur est faible; nous pourrions caractériser cela par le rapport $\frac{S}{V}$, qui, à volume égal, est minimum pour une sphère. Les premiers expérimentateurs effectuaient des détentes longues sur 50 à 100 l de gaz; actuellement, des volumes de 10 l environ sont utilisés pour les détentes type LÜMMER-PRINGSHEIM de 4 à 5 s de durée.

Si la durée des évolutions décroît, on pourra se contenter de volumes plus faibles; plus cette durée est faible et plus est favorisée l'adiabaticité; mais nous

montrerons plus loin l'ordre de grandeur des durées au-dessous desquelles il ne faut pas descendre pour des considérations primordiales du nombre de degrés de liberté excités dans la molécule. C'est tout naturellement cette limite, fonction de la nature du gaz, qu'il est indiqué de choisir.

L'adiabaticité est pratiquement indépendante de l'amplitude Δp des compressions ou des détente. En effet, les pertes par rayonnement et par convection sont faibles en général devant les pertes par conduction. Or, ces dernières sont proportionnelles au gradient de température; le rapport des pertes au total des calories possibles est alors sensiblement constant et indépendant de l'amplitude imposée, ainsi que la perturbation relative sur la quantité p, v, Θ que l'on mesure.

III,2.1.3 AMPLITUDE DES OSCILLATIONS.

Il est cependant d'autres raisons qui incitent à limiter les amplitudes. Indépendamment de l'inconvénient signalé page 54 et inhérent à toutes les méthodes qui, congénitalement, ne peuvent s'appliquer pour des différences $\Delta p, \Delta v, \Delta \Theta$, infiniment petites (détente de LÜMMER-PRINGSHEIM, par exemple), il faut que γ reste constant dans tout l'intervalle de l'évolution qu'on entend faire subir au gaz, ou, tout au moins, que ses variations possibles soient inférieures aux erreurs expérimentales. C'est une condition qu'il vient immédiatement à l'esprit de vérifier si l'on utilise la compression dans un moteur et nous l'avons déjà signalé page 55. On s'en embarrasse déjà moins pour des surpressions d'une demi-atmosphère, pratiquées parfois par des continuateurs de LÜMMER-PRINGSHEIM qui comptaient augmenter ainsi la précision des mesures expérimentales. On l'oublie, en général, pour des surpressions de 4 à 5 cm de mercure, très généralement utilisées. Or, des différences de pression de cet ordre sont parfaitement capables de créer des variations importantes. Là encore, tout est dans le cas particulier étudié. Prenons un exemple : pour le pentane, à la pression atmosphérique et à 50° C, lorsque $\Delta p = 5$ cm de mercure, les variations $\frac{\Delta \gamma}{\gamma}$ sont égales à 0,5 % ou à 0,25 %, selon que l'on utilise l'équation de ROCARD ou celle de BERTHELOT, formules (II,21) et (II,20). Remarquons, en passant, que cette différence du simple au double, illustre l'inconvénient des méthodes basées sur des variations finies de p : aucun résultat ne peut être acquis en ce cas sans l'utilisation d'une équation d'état, dont est indépendante la détermination de Z_s ou de β_s , dans les autres méthodes.

Sans se placer dans un cas aussi défavorable que pour le pentane, on peut, quand Θ_r est supérieur à 1, proposer les limites ci-dessous que l'on considérera comme des ordres de grandeur établis plus par empirisme expérimental que par des considérations théoriquement fondées :

$$(III,18) \quad \frac{\Delta p}{p} \leq 3 \text{ à } 4 \%, \quad \frac{\Delta v}{v} \leq 2 \text{ à } 3 \%, \quad \frac{\Delta \Theta}{\Theta} \leq 0,3 \text{ à } 0,6 \%.$$

Mais pour conclure partiellement sur ce point, il est évident que les méthodes qui se contentent de variations infiniment petites, mesures de la vitesse du son ou de p, v , par l'intermédiaire de la période d'un oscillateur isochrone, sont préférables aux autres.

III,2.1.4 DURÉE DE L'ÉVOLUTION.

Après une perturbation supposée « à front raide unique » et isentropique de l'état d'équilibre d'un gaz au repos, en l'une de ses variables macroscopiques p , v , Θ , celui-ci évolue vers un nouvel état d'équilibre (*fig. 15*). A ce moment, l'énergie fournie se sera répartie entre les degrés de translation, de rotation, de vibration, etc., et la part



Fig. 15. — Perturbation « à front raide unique »

prise par chacun d'eux se calcule par des formules dont le chapitre premier donne le cas particulier $p = 0$, généralisable, aux forces intermoléculaires près.

Les deux états sont séparés dans le temps par un régime transitoire que nous nous proposons d'examiner succinctement. Chaque degré de liberté, considéré comme

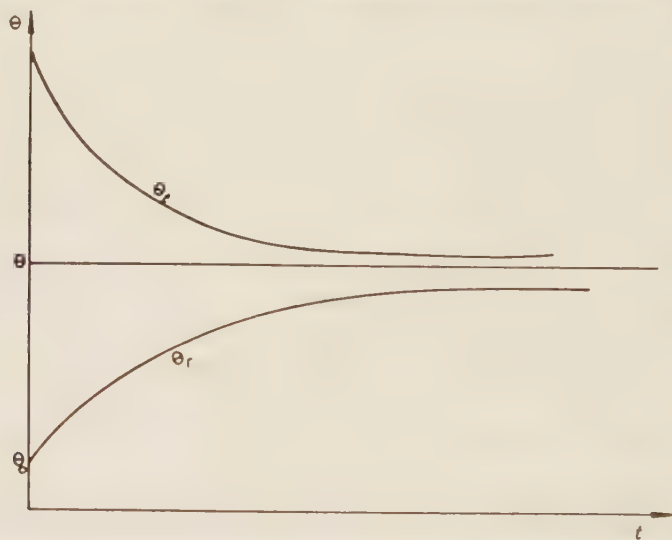


Fig. 16. — Températures caractéristiques de translation et de rotation en fonction de t

seul, évoluerait exponentiellement vers l'équilibre. On constate que l'énergie de translation est caractérisée par des temps de relaxation qui sont extrêmement courts. En exprimant, comme on le fait généralement, ces temps en durée de libre parcours moyen, la répartition entre les trois degrés de translation, à partir d'une perturbation unidirectionnelle, se fait en une dizaine de chocs, soit en des temps de l'ordre de 10^{-8} s, aux conditions ordinaires. Comme le caractère brusque de la transformation ne peut pratiquement pas atteindre des temps aussi courts, le nouvel état d'équilibre est acquis de façon pratiquement instantanée. C'est le cas des gaz monoatomiques.

Plaçons-nous dans le cas où, en plus de l'énergie de translation, existe un degré intramoléculaire, et, pour fixer les idées, prenons l'exemple de H_2 . A température ordinaire, examinons comment évolue l'énergie de rotation de la molécule. Soit τ_r , la constante de temps supposée grande devant celle de translation τ_t , égale à $0,5 \cdot 10^{-9}$ s environ. On aura, en négligeant l'énergie de vibration des deux atomes :

$$(III,19) \quad C_v(\Theta - \Theta_0) \equiv C_t(\Theta_t - \Theta_0) + C_r(\Theta_R - \Theta_0) \equiv (C_t + C_r)(\Theta - \Theta_0),$$

où Θ_0 et Θ sont les températures supposées voisines de l'état initial et de l'état final, mesurées dans les gaz au repos, c'est-à-dire au temps $0 - \varepsilon$ et $+\infty$ de la perturbation, et où Θ_t et Θ_R sont des fonctions du temps qui caractérisent, au sens de HERZFELD et RICE [46], la translation et la rotation (*fig. 16*). Négligeant τ_t devant τ_r il vient de (III,19) :

$$(III,20) \quad \Theta_t = \Theta + \frac{C_v - C_t}{C_t}(\Theta - \Theta_0)e^{-\frac{t}{\tau_r}}$$

et :

$$(III,20 \text{ bis}) \quad \Theta_R = \Theta + (\Theta_0 - \Theta)e^{-\frac{t}{\tau_r}}.$$

Le temps de relaxation τ_r correspond à environ un millier de chocs, pendant lesquels l'énergie de translation $C_t(\Theta_t - \Theta_0)$, donc la pression, diminue au profit de l'énergie de rotation $C_r(\Theta_R - \Theta_0)$.

Pour les cas plus complexes des molécules polyatomiques, les autres degrés de liberté de rotation et d'oscillation, chacun avec des temps de relaxation différents, échangent réciproquement de l'énergie; on ne connaît plus alors que l'état initial et l'état final, la théorie cinétique ne rendant plus compte du régime transitoire. Supposons disposer d'instruments suffisamment peu inertes pour suivre l'évolution dans le temps de la pression et de la température. L'augmentation d'énergie interne due à la perturbation, $C_v(\Theta - \Theta_0)$, se retrouve, très peu après, sous forme d'énergie de translation seule, la température caractérisant les autres degrés étant toujours voisine de Θ_0 :

$$(III,21) \quad \Delta U = C_v(\Theta - \Theta_0) = C_t(\Theta_t - \Theta_0) + \text{termes négligeables}$$

au temps $t = \varepsilon \neq 10^{-10}$ s. Une mesure à ce moment indique donc $\Theta_t - \Theta_0$, d'où C_t , ΔU étant connue. La chaleur moléculaire apparente qu'on déduirait de la mesure se réduirait donc à C_t , égale à $\frac{3R}{2}$.

A la limite, $\varepsilon = 0$, la chaleur apparente d'un gaz, quel qu'il soit, est donc celle d'un monoatomique. Puis les différents termes croissent, aux dépens de la translation, en échangeant réciproquement de l'énergie, de telle sorte que la fonction $\Theta_t - \Theta_0$, égale à une somme d'exponentielles décroissantes n'est plus du tout une exponentielle elle-même. Enfin, au bout d'un temps supérieur au plus long des temps de relaxation τ_m , le gaz est à nouveau en équilibre et Θ_t a repris la température Θ correspondant par définition à la chaleur moléculaire C_v du gaz considéré.

Des phénomènes identiques, bien que plus complexes encore, se présentent dans un gaz soumis à un système d'ondes stationnaires sonores ou ultra-sonores de

pulsation Ω . La jonction, au moins qualitative, entre ce cas et ce qui vient d'être exposé, se fera en passant de la perturbation « à front raide unique »  au signal carré  qui tend lui-même de plus en plus vers la pointe d'impulsion. La pointe des variables p , v , Θ , supposées mesurables, qui correspondent à cette limite, serait égale à celle d'un monoatomique. Imaginons maintenant que ce signal carré fasse partie d'un train d'ondes de périodicité inférieure à τ_m . La pression atteint des valeurs maxima qui croissent avec Ω . Corrélativement, la contribution des autres degrés de liberté, eux aussi asservis à la pulsation Ω avec un déphasage par rapport aux variations de pression, décroît d'autant plus que le temps de relaxation qui caractérise l'oscillateur ou le rotateur considéré, est plus élevé.

Cette « décharge » de l'énergie de translation vers les autres degrés implique que la pression ne reprend pas les mêmes valeurs pour des valeurs égales du volume, d'où un cycle en $p \cdot dv$ d'aire non nulle qui représente de l'énergie dissipée. La réversibilité des compressions et détentes est alors détruite, fait confirmé par la présence de bandes d'absorption de l'énergie ultra-sonore, accompagnant les zones de dispersion. Sans même tenir compte de ce dernier fait, $\left(\frac{dp}{d\rho}\right)_s$ est une fonction de la fréquence, ainsi que la célérité de la propagation du son qui lui est liée par la théorie des milieux continus appliquée au gaz.

Signalons enfin que cet effet de dispersion avait été prévu par LORENTZ [47], Lord RAYLEIGH [44] et constaté par KUNDT [37] pour les sons audibles. Aujourd'hui, il est admis que les temps de relaxation peuvent varier de 10^{-8} à 10^{-2} s. Quant aux valeurs de la dispersion, citons les ordres de grandeur suivants, obtenus, aux conditions ordinaires :

— par STEWART [48] pour H_2 : variation de vitesse égale à 43 m/s de 3,85 à 6,25 MHz, pour une vitesse moyenne de 1 343 m/s;

— par LÉONARD [49] pour CO_2 : variation de vitesse égale à 11 m/s de 3 000 à 300 000 Hz, pour une vitesse moyenne de 273 m/s.

Les chiffres cités, comparés aux erreurs compatibles avec une précision du millième sur Z_s , question que nous traiterons plus loin (p. 65), montrent qu'une théorie parfaitement au point de l'effet dispersif, est indispensable pour qu'on puisse dégager les relations fonctions de la fréquence, dont la formule (III,14) ne constitue qu'une limite valable pour Ω tendant vers 0.

Encore, cette théorie devrait-elle tenir compte d'un phénomène assez récemment mis en évidence et pour lequel il ne semble pas exister d'explications sûres : le déplacement considérable des bandes d'absorption et des zones de dispersion causé par des taux catalytiques d'impuretés. C'est à cela, sans doute, que l'on doit attribuer les discordances relevées dans la littérature pour les mêmes corps, dans des conditions expérimentales apparemment identiques.

En l'état actuel, la détermination de Z_s ou de β_s exige des durées d'évolution dont on puisse être sûr qu'elles sont très supérieures au plus long des temps de relaxation de la molécule considérée. Malgré leur intérêt certain, les mesures de la célérité des ondes ultra-sonores ne permettent pas des déterminations de Z_s applicables à tous les corps,

puisque des temps de relaxation de l'ordre de 10^{-2} s ont pu être mis en évidence [50]. En conséquence, des méthodes mettant en jeu des évolutions d'une durée supérieure à 1/10 de seconde, ne semblent prêter à aucune critique à cet égard.

III,2.2 Considérations d'ordre expérimental — Précision des mesures.

Pour achever la comparaison entre les différentes méthodes exposées ci-dessus et pour être en mesure d'en choisir une, il est aussi nécessaire d'examiner la précision possible des mesures de p , v , Θ , $\mathcal{U}$ ou de Ω_p ; quelques calculs d'erreur très simples fixeront les conséquences de cette précision sur χ_s , β_s ou Γ . Les détails de la discussion et les formules donnant $\frac{d\Gamma}{\Gamma}$ sont indiqués dans l'appendice I et, malgré leur caractère élémentaire, ne nous paraissent pas déplacés; trop souvent, en effet, l'importance des erreurs semble avoir été négligée, si l'on en juge par le nombre optimiste de décimales dont sont généralement pourvus les résultats numériques. Nous exposerons uniquement ici les conclusions de cette étude.

Les mesures de χ_s , β_s ou Γ , étant une étape de la mesure des chaleurs spécifiques, doivent conduire, pour celles-ci, à une précision au moins égale à celle des meilleures déterminations directes (2/100 environ); or, d'après le calcul d'erreur effectué chapitre premier, formules (I,26) et (I,27), il résulte que l'erreur relative sur Γ ne doit pas dépasser le millième :

$$(III,22) \quad \left| \frac{d\Gamma}{\Gamma} \right| \leq \frac{1}{1000}.$$

Au voisinage des conditions ordinaires de température et de pression, l'inégalité ci-dessus entraîne les exigences suivantes pour les différents paramètres mesurés :

$$|d\Theta| \leq \frac{1}{500} \text{ } ^\circ\text{C};$$

$$|dp| \leq \frac{1}{100} \text{ mm de mercure};$$

$$|d\lambda| \leq 1 \text{ micron pour une fréquence voisine de } 500 \text{ kHz};$$

$$\left| \frac{d\Omega_p}{\Omega_p} \right| \leq 10^{-3} \text{ à } 10^{-4}.$$

Si l'on peut connaître des pressions et des périodes avec cette précision, il paraît plus difficile de réaliser les précisions relatives à λ dans la propagation du son ou surtout à la température dans la méthode de LÜMMER-PRINGSHEIM. La détermination du couple p , v , semble donc plus favorable, soit qu'on évalue p , v , directement, soit qu'on mesure l'influence de la pression sur la période d'un oscillateur. La seconde partie de la thèse étant consacrée à cette dernière méthode, nous montrerons, paragraphe IV,2, que l'inégalité (III,22) entraîne aussi une relation à satisfaire par les caractéristiques géométriques des appareils et qui est fonction de la précision sur la mesure de Ω_p . Quant à cette dernière, rappelons qu'en physique, le paramètre, dont la mesure est réalisée

de la manière la plus précise, est encore, après la masse, le temps; si une bonne balance fournit une précision de 10^{-6} , un bon chronomètre portatif est capable d'une erreur relative de l'ordre de 10^{-5} .

Confrontant les exigences théoriques aux possibilités expérimentales, nous sommes à même de comparer les méthodes examinées et de conclure :

— la détente de LÜMMER et PRINGSHEIM se prête mal au respect des conditions de limitation d'amplitude d'évolution imposée au gaz, de réversibilité et de précision de mesure;

— la méthode de la vitesse du son entraîne l'utilisation de fréquences qui semblent incompatibles avec la transmission de l'énergie entre les différents degrés de liberté intramoléculaires;

— les mesures des variations Δp , Δv , ou celles, basées sur le même principe, de la pulsation Ω_p se plient à toutes les exigences d'une détermination correcte de χ_s au 1/1 000 près; la seconde partie de ce travail est consacrée à leur mise en œuvre.

CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE

On ne dispose guère, pour atteindre les chaleurs spécifiques, que de deux voies dont le principe est sûr *a priori*;

— la spectroscopie dont les données sont très limitées puisque valables à la seule pression 0;

— la mesure calorimétrique de C_p .

Les variations de C_p ou de C_v avec p , la valeur d'une des chaleurs spécifiques, l'autre étant connue, se déduisent d'une relation d'état quelconque. Mais on introduit alors des erreurs importantes qui peuvent ôter toute signification, même qualitative, aux valeurs obtenues. Quant aux variations des chaleurs spécifiques avec la température, la thermodynamique ne peut rien nous apporter.

Aussi a-t-on cherché à mesurer, à n'importe quelle température ou pression, les coefficients de compressibilité isentropique γ_s ou β_s , en utilisant des évolutions isentropiques au voisinage des p et θ choisis. En y adjoignant les valeurs γ_θ ou β_p tirées d'une relation d'état, on calcule alors le rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, et, de ce fait, on retombe dans les inconvénients signalés plus haut.

On voit comment la détermination des chaleurs spécifiques est étroitement liée à l'établissement d'une relation d'état valable. En son absence, il semble préférable de donner les résultats de ce que l'on mesure en fait : γ_s , β_s ; trop souvent les mémoires ne donnent que γ , sans parfois même indiquer la relation d'état utilisée; les comparaisons éventuelles entre les différentes méthodes de mesure de γ , et β_s perdent parfois toute signification, les erreurs introduites par la relation d'état pouvant être beaucoup plus considérables que celles provenant de la mesure; on ne mesure pas γ par les méthodes LÜMMER-PRINGSHEIM, par les propagations d'ultra-sons, par les compressions dans un moteur ou par d'autres procédés; on mesure γ_s ou β_s , ou un Γ lié à l'équation d'état choisie.

Cela étant acquis et indépendamment des difficultés expérimentales qui résultent toutes d'un point commun, à savoir la disproportion entre la précision sur la mesure des paramètres choisis (p , v , θ , vitesse du son, période) et la précision relativement très faible obtenue sur γ_s ou β_s , certaines critiques, spécifiques celles-là, peuvent être formulées; elles nous semblent relativement graves en ce sens qu'elles visent plus le principe de certaines méthodes que la réalisation.

La hantise d'une adiabaticité convenable a poussé les expérimentateurs à augmenter de plus en plus la fréquence des évolutions isentropiques imposées au gaz, augmentation que leur permettait l'amélioration concomitante des techniques ultrasonores. Aussi pendant quelque vingt ans, des travaux d'un intérêt considérable furent

poursuivis sur la propagation des sons ou ultra-sons dans les gaz. Mais les résultats fondamentaux obtenus ne pouvaient servir à tout et surtout pas à mesurer γ . C'est bien ce qu'avait prévu Lord RAYLEIGH, ce qu'avait constaté KUNDT en établissant la dispersion de la vitesse en fonction de la fréquence pour les sons audibles, ce qu'avaient redécouvert SHERATT et GRIFFITHS en 1927 sur CO_2 [42]. La tendance actuelle est d'employer des fréquences relativement basses : 50 000, 25 000, 16 000, 10 000, et d'extrapoler à la fréquence 0. Ce palliatif n'est lui-même qu'un pis aller, l'extrapolation exprimant, d'une manière ou d'une autre, la contribution d'un ou plusieurs degrés de liberté non encore excités à la chaleur spécifique, ce qui revient, soit à supposer le problème résolu, soit à attribuer aux variations de la vitesse en fonction de la fréquence une régularité qui n'existe pas. Indépendamment des cas où l'on peut être sûr que tous les degrés de liberté intramoléculaires sont excités par la fréquence employée (gaz monoatomiques, par exemple), les relations entre les vitesses de propagation d'ultra-sons et les chaleurs spécifiques ne paraissent pas pouvoir être établies en l'état actuel.

Les mesures de température au cours de détente provoquées par des écoulements entre deux pressions différentes sont extrêmement délicates; mais surtout l'influence de l'irréversibilité de l'écoulement sur la détente ne paraît pas avoir fait l'objet d'investigations approfondies.

Restent les mesures de p et de v qui ne prêtent pas à des critiques de principe. Expérimentalement la connaissance du paramètre v , fonction de la seule géométrie du système, peut être quasi parfaite; la mesure directe des pressions est plus délicate, d'où l'intérêt d'utiliser celles-ci comme forces de rappel supplémentaires d'un oscillateur dont on modifie ainsi la période. Si les amplitudes restent petites, si l'oscillateur est isochrone, toute la mesure se ramène à celle de la modification de période.

La deuxième partie de ce travail sera consacrée à l'examen des possibilités de cette méthode.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODE CHOISIE POUR DÉTERMINER

$$\chi_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$$

Cas d'un phénomène rigoureusement adiabatique : détermination de $[\chi_s]_a$

Passage de $[\chi_s]_a$ à χ_s

RÉALISATIONS

CHAPITRE IV

UTILISATION D'UN OSCILLATEUR MÉCANIQUE POUR PROVOQUER DES COMPRESSIONS ET DÉTENTES ISENTROPIQUES RELATION ENTRE LA PÉRIODE PROPRE ET $|\chi_s|_a$ DANS LE CAS D'UN PHÉNOMÈNE RIGOREUSEMENT ISENTROPIQUE CARACTÉRISTIQUES GÉOMÉTRIQUES DE L'APPAREIL CORRECTIONS

IV,1

PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Les chaleurs spécifiques peuvent s'atteindre par la connaissance d'une relation d'état et du coefficient de compressibilité $\chi_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$. Nous proposons, ici, une méthode de détermination de ce dernier coefficient. Si les variations de volume se mesurent aisément, les pressions instantanées restent délicates à suivre au cours d'évolutions qui doivent rester infiniment petites. Pour échapper à la détermination directe de p , on provoque des compressions et détente sinusoidales à l'aide d'un oscillateur de caractéristiques connues : les pressions au sein du gaz peuvent alors être considérées comme des forces de rappel supplémentaires qui réagissent sur l'oscillateur et, en particulier, sur sa fréquence; si l'on mesure celle-ci avec une précision suffisante, on remonte aux causes premières, donc aux variations de pression comme fonction du volume, c'est-à-dire à la détermination de χ_s .

Considérons par exemple deux récipients, contenant le gaz d'étude et reliés par un tube de section droite circulaire où l'on place le piston mobile destiné à provoquer les variations p , v . De la nature de ce piston dépend la forme du tube :

— s'il s'agit d'un piston solide S, CLARK et KATZ [51] emploient un tube cylindrique (*fig. 17*);

— on peut aussi utiliser un liquide F comme compresseur. Dans ce cas, le tube de liaison affecte la forme d'un U, à plan vertical ou quasi vertical (*fig. 18*). Mais,

de toutes façons, on s'efforce de conserver à l'ensemble un axe de symétrie. Ce principe a été indiqué par ASSMANN [52] et mis en œuvre principalement par MÜLLER [52 bis].

Dans le premier cas, l'oscillateur n'a pas de pulsation propre, les seules forces de rappel étant justement constituées par les variations de pression dans les ballons.

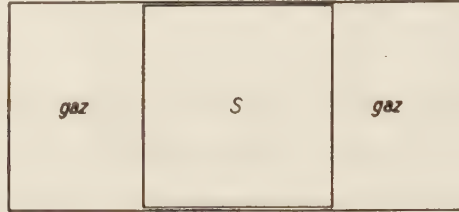


Fig. 17
Schéma de l'appareil utilisé par CLARK et KATZ

Ces mêmes forces, dans le second cas, ne font que s'ajouter aux forces de pesanteur qui tendent à rappeler le liquide sur un même niveau horizontal.

Les oscillations du piston, qu'il soit solide ou liquide, sont définies par la variable z mesurant les déplacements parallèlement à l'axe du tube ou de l'U, à partir

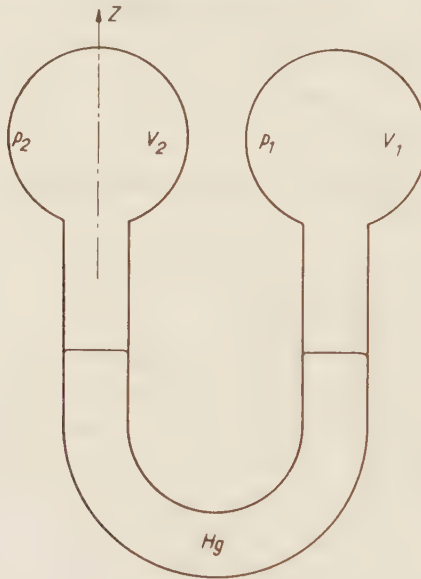


Fig. 18
Schéma de l'appareil utilisé par nous-même

de la position d'équilibre. Les équations du mouvement sont, en supposant en première approximation les systèmes conservatifs :

$$(IV,1) \quad M \frac{d^2 z}{dt^2} + (p_2 - p_1) \pi R^2 = 0, \quad \text{cas 1;}$$

$$(IV,2) \quad M \frac{d^2 z}{dt^2} + 2 \pi R^2 \rho g z + (p_2 - p_1) \pi R^2 = 0, \quad \text{cas 2;}$$

où M est la masse du piston, p_2 et p_1 , les pressions dans les récipients 2 et 1 respectivement, ρ est la densité du liquide (cas 2), R , rayon du tube.

Si l'indice 0 désigne de plus les conditions initiales :

$$(IV,3) \quad p_1 = p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v (\Theta_1 - \Theta_0) + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta (v_1 - v_0) + \dots;$$

$$(IV,4) \quad p_2 = p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v (\Theta_2 - \Theta_0) + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta (v_2 - v_0) + \dots;$$

$$(IV,5) \quad p_2 - p_1 = \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v (\Theta_2 - \Theta_1) + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta (v_2 - v_1) + \dots;$$

Θ , p et v sont des fonctions du temps t et des coordonnées pour le cas général. Si l'on suppose le phénomène rigoureusement isentropique, ces mêmes quantités deviennent des fonctions du temps seul, en phase avec les oscillations. Nous allons d'abord envisager ce cas simple; le phénomène réel, non rigoureusement isentropique, sera étudié plus loin. Appelant V_1^0 et V_2^0 , les volumes initiaux des deux récipients, nous avons dans ces conditions :

$$(IV,6) \quad v_1 = v_0 \left(1 + \frac{\pi R^2 z}{V_1^0} \right), \quad v_2 = v_0 \left(1 - \frac{\pi R^2 z}{V_2^0} \right);$$

$$(IV,7) \quad v_2 - v_1 = -v_0 \pi R^2 z \left(\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right).$$

Si les variations $p_1 - p_2$ sont suffisamment faibles pour qu'on puisse se limiter aux termes du premier ordre dans le développement (IV,5), c'est-à-dire assimiler $p_1 - p_2$, $\Theta_1 - \Theta_2$, $v_1 - v_2$ à des infiniment petits, on peut appliquer la définition de χ_s et écrire, l'indice a rappelant que nous avons supposé la détente rigoureusement isentropique :

$$(IV,8) \quad \begin{aligned} p_1 - p_0 &= - \frac{v_1 - v_0}{v_0} \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a; \\ p_2 - p_0 &= - \frac{v_2 - v_0}{v_0} \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a; \\ p_2 - p_1 &= \pi R^2 z \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right] \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a. \end{aligned}$$

En remplaçant $p_2 - p_1$ par sa valeur dans (IV,1) ou (IV,2), il vient :

$$(IV,9) \quad \left\{ \begin{aligned} \Omega_p^2 &= - \frac{(\pi R^2)^2 \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right] \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a}{M} \left\{ \begin{aligned} &\text{cas 1,} \\ &\omega_p^2 = 0 \end{aligned} \right. \end{aligned} \right.$$

$$(IV,10) \quad \left\{ \begin{aligned} \Omega_p^2 &= \omega_p^2 \left[1 + \frac{\pi R^2 \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right] \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a}{2 \rho g} \right] \left\{ \begin{aligned} &\text{cas 2,} \\ &\omega_p^2 = \frac{2 \pi R^2 \rho g}{M} \end{aligned} \right. \end{aligned} \right.$$

Ω_p est la pulsation propre qu'aurait le système s'il était rigoureusement conservatif et pour des amplitudes infiniment petites; ω_p est cette même pulsation propre de l'oscillateur en l'absence de gaz. On définit ainsi les pulsations d'un oscillateur idéal, séparées en fait des valeurs Ω et ω réellement mesurées par des termes correctifs que nous étudierons au paragraphe IV.

Il est commode de poser :

$$M = \pi R^2 \rho L,$$

ρ étant la densité soit de S, soit de F, et L la longueur de S ou la longueur moyenne dans le cas 2, puisque les différentes colonnes liquides élémentaires $d\sigma$ n'ont pas toutes la même longueur. En résolvant par rapport à $\left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$, on a alors, cas 1 :

$$(IV,11) \quad \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a = \frac{\rho L \Omega_p^2}{\pi R^2 \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right]},$$

ou, cas 2 :

$$(IV,12) \quad \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a = \frac{\rho L \left(\Omega_p^2 - \frac{2g}{L} \right)}{\pi R^2 \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right]}.$$

On peut utiliser ces formules de plusieurs manières différentes :

— on détermine expérimentalement les constantes de l'appareil R, ρ , L, V_1^0 , V_2^0 , et on applique directement (IV,11) ou (IV,12) après avoir mesuré Ω_p ;

— pour éviter la détermination délicate de L dans le cas 2 (voir § IV,3.3), on mesure les deux pulsations ω_p et Ω_p et l'on détermine seulement les constantes ρ , R, V_1^0 et V_2^0 ; (IV,12) devient alors :

$$(IV,13) \quad \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a = \frac{2g\rho(\Omega_p^2 - \omega_p^2)}{\pi R^2 \omega_p^2 \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right]};$$

— on fait de la méthode une méthode relative pour comparer le coefficient $\left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ d'un gaz à celui $\left[\frac{1}{\chi_s} \right]_{ae}$ d'un gaz connu de même atomicité, dans des conditions à peu près identiques de température Θ_{0e} et de pression p_{0e} ; soit Ω_{pe} la pulsation des oscillations avec ce dernier; on a alors, si l'on peut admettre que les caractéristiques de l'appareil n'ont pas changé, par suite de la légère différence $\Theta_0 - \Theta_{0e}$, cas 1 :

$$(IV,14) \quad \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a = \frac{\Omega_p^2}{\Omega_{pe}^2} \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_{ae},$$

ou, cas 2 :

$$(IV,15) \quad \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a = \frac{(\Omega_p - \omega_p^2)}{(\Omega_{pe} - \omega_{pe}^2)} \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_{ae}.$$

De toutes façons, il s'agit de mesurer la valeur d'une pulsation au moins.

Mais l'essentiel est encore de savoir avec quelle précision il faut la mesurer, si l'on se fixe *a priori* une erreur limite sur Z_s . La réponse à cette question présente deux aspects qui, bien qu'étroitement imbriqués, sont de nature très différente :

— l'erreur sur Z_s vient d'abord d'une erreur de mesure; la pulsation Ω_p est mesurée avec une certaine précision $\frac{d\Omega_p}{\Omega_p}$ et un calcul d'erreur simple sur les formules (IV,11) et (IV,13) donne l'incertitude qui en résulte pour $[Z_s]_n$. Celle-ci est, pour un même $d\Omega_p$, fonction de $\frac{\Omega_p}{\omega_p}$, donc de certains caractères physiques ou mécaniques de l'appareil;

— mais (IV,11) et (IV,13) ne sont pas, en toute rigueur, représentatives des évolutions physiquement réalisées; ce n'en est qu'un schéma idéalisé. En fait, les compressions ne sont rigoureusement, ni adiabatiques, ni réversibles, l'oscillateur n'est pas rigoureusement harmonique, les termes du second ordre en p ne sont pas nuls, etc.

Or, nous sommes maître des paramètres L, R, V_0, ρ, A_m , amplitude des oscillations, en posant $V_1'' = V_2'' = V_0$, pour mesurer des Z_s s'échelonnant entre certaines limites. Si l'on tente de préciser L, R, V_0, ρ, A_m , en examinant séparément chacune des perturbations ci-dessus signalées, on détermine le sens des variations à imposer à ces paramètres pour que la perturbation considérée s'amenuise progressivement. Mais, si l'on considère l'ensemble, on aboutit pour L, R, V_0, ρ, A_m , à des exigences contradictoires, entre lesquelles il faut choisir un compromis favorisant ce que l'on considère comme essentiel.

Le restant du chapitre sera consacré, pour L, R, V_0, ρ, A_m , aux critères d'établissement, à leur application, aux résultats numériques obtenus et aux vérifications. Les formules (IV,11) et (IV,13) représenteront alors le moins mal possible le phénomène réel, mais une seconde cause d'incertitude sur Z_s pour un $d\Omega_p$ donné, n'en viendra pas moins de là.

Ces remarques peuvent sembler oiseuses en rappelant des évidences. C'est cependant de leur oubli que viennent les difficultés rencontrées dans l'utilisation des méthodes ultra-sonores; l'augmentation continue des fréquences utilisées, qu'a permis l'amélioration des émetteurs, entraîne une meilleure précision sur la mesure des longueurs d'onde. Mais, conjointement, la signification physique de la formule (III,14) s'estompe, et, de ce fait, le gain de précision obtenu se trouve surcompensé. En réalité et dans toutes les méthodes de détermination de Z_s , les incertitudes viennent beaucoup plus d'un manque de rigueur entre le processus physique et son expression mathématique que d'une précision insuffisante sur le paramètre mesuré. Il n'en est pas moins vrai que cette erreur existe et nous allons la préciser.

IV,2

CALCUL D'ERREUR

Cherchons d'abord à fixer la précision sur Ω_p dans le cas de notre méthode. On est limité, non pas tellement par la mesure, tout au moins si l'on pourvoit l'oscillateur d'un asservissement ou d'un auto-entretien, que par l'instabilité du régime permanent ainsi réalisé, sous l'influence de causes accidentelles : vibrations du sol, dilatation, bruit de fond des dispositifs électroniques éventuels, etc.

Dans la réalisation utilisée par nous (cas 2, p. 72) et sans précautions spéciales de thermostat, de stabilité du sol ou autres, nous admettrons que :

$$\frac{d \Omega_p}{\Omega_p} = 10^{-4}.$$

Des courbes données par les auteurs de la réalisation avec piston S (cas 1, p. 72), on peut conclure [51] que :

$$\frac{d \Omega_p}{\Omega_p} = 3 \cdot 10^{-4}.$$

Dans ce cas, il est évident qu'une des principales causes de perturbation vient des variations du frottement solide piston-cylindre, variations dont nous nous délivrons presque entièrement par l'emploi d'un liquide comme agent compresseur du gaz.

Remarquant qu'il suffit de faire $\omega_p = 0$ pour passer du cas 2 au cas 1, nous ferons le calcul d'erreur sur les formules (IV,13) et (IV,15); en négligeant les erreurs sur ρ , g , R et V_0 ($V_1^0 \neq V_2^0 = V_0$), on obtient respectivement :

$$(IV,16) \quad \frac{d[\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} = \frac{2 \left[\frac{d \Omega_p}{\Omega_p} + \frac{d \omega_p}{\omega_p} \right]}{1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_p^2}},$$

et :

$$\frac{d[\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} = \frac{2 \left[\frac{d \Omega_p}{\Omega_p} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_{pe}^2} \right) + \omega_p d \omega_p \left(\frac{1}{\Omega_p^2} - \frac{1}{\Omega_{pe}^2} \right) + \frac{d \Omega_{pe}}{\Omega_{pe}} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_p^2} \right) \right]}{\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_{pe}^2} \right) \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_p^2} \right)},$$

c'est-à-dire en utilisant le fait que $\Omega_{pe} \neq \Omega_p$:

$$(IV,17) \quad \frac{d[\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} = \frac{4 \frac{d \Omega_p}{\Omega_p}}{1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_p^2}}.$$

Supposant donc, dans notre cas 2, $\frac{d \omega_p}{\omega_p} = \frac{d \Omega_p}{\Omega_p} = 10^{-4}$, nous trouvons :

$$\frac{d[\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_p^2}}.$$

Si l'on désire sur $[\chi_s]_a$ la précision possible du $\frac{1}{1000}$, ceci exige :

$$1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_p^2} \geq 0,4, \quad \text{soit} \quad \frac{\Omega_p^2}{\omega_p^2} \geq 1,67.$$

Et, en se servant de (IV,10), il vient :

$$(IV,18) \quad \frac{\pi R^2}{\rho g V_0} \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a \geq 0,67,$$

première inégalité entre les différentes constantes de l'appareil.

L'égalité sera adoptée pour le plus petit $\left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ que nous mesurerons, soit :

$$\left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a \neq \gamma p_0 = 1,1 p_0.$$

Il vient alors :

$$(IV,19) \quad \frac{\pi R^2 p_0}{\rho g V_0} = \frac{0,67}{1,1} = 0,607.$$

Ces mêmes calculs, si l'on tolère sur $[\chi_s]_a$ la précision encore acceptable du $\frac{2}{1000}$ lorsque $\gamma = 1,1$, conduisent à :

$$(IV,20) \quad \frac{\Omega_p^2}{\omega_p^2} \geq 1,25,$$

$$\frac{\pi R^2 p_0}{\rho g V_0} = 0,114.$$

Pour un même rapport $\frac{\pi R^2 p_0}{\rho g}$, on pourra adopter une valeur cinq fois plus grande pour V_0 et diminuer ainsi, comme nous le verrons chapitre V, la correction d'adiabaticité.

Nous avons construit entre autres deux appareils en pyrex qui se distinguent par les valeurs suivantes de $\frac{\pi R^2 p_0}{\rho g V_0}$, pour $p_0 = 1$ atmosphère :

— appareil 1 :

$$(IV,21) \quad \frac{\pi R^2 p_0}{\rho g V_0} \neq 0,607;$$

— appareil 2 :

$$\frac{\pi R^2 p_0}{\rho g V_0} \neq 0,294.$$

Le premier est préférable pour les gaz tels que les hydrocarbures, caractérisés par un mauvais pouvoir conducteur de la chaleur et par une faible valeur de γ ; le deuxième pour les gaz bi- ou triatomiques.

Lorsque $\omega_p = 0$, les relations (IV,19) ou (IV,20) sont remplacées par une autre analogue, venant par exemple des considérations d'acuité de la courbe de résonance [51].

Il est entendu que (IV,19) ou (IV,20) n'ont de signification que pour $\frac{d\Omega_p}{\Omega_p} = 10^{-4}$.

Si la période ne peut pas être définie à cette précision, on est conduit, pour le rapport $\frac{\pi R^2 p_0}{\rho g V_0}$, à des résultats numériques différents. Nous avons ainsi construit un troisième appareil, plus spécialement destiné à la mise en œuvre d'une méthode de mesure

préconisée par PARODI [53]. Nous montrerons ultérieurement (chap. VI) que, même pour un fluide parfait, il est difficile d'espérer mieux que $3 \cdot 10^{-4}$ pour $\frac{d \Omega_p}{\Omega_p}$. Les caractéristiques sont telles que :

— appareil 3 :

$$(IV,21 \text{ bis}) \quad \frac{\pi R^2 p_0}{\rho g V_0} = 0,100.$$

Au contraire, une amélioration de l'oscillateur qui permettrait d'atteindre, par exemple, pour $\frac{d \Omega_p}{\Omega_p}$ la précision de 10^{-5} réalisée dans les très bonnes horloges, ou une augmentation de p_0 , c'est-à-dire des $\left[\frac{1}{Z_s} \right]_a$ que l'on désire mesurer, modifierait la relation (IV,19) entre les paramètres, ρ , V_0 , R , dans un sens favorable à une diminution de l'effet des perturbations que nous allons maintenant examiner.

IV,3

CRITÈRES D'ÉTABLISSEMENT DES PARAMÈTRES POUR UN APPAREIL SUPPOSÉ ADIABATIQUE

L'examen de chacune des causes qui contribuent à séparer le fait physique de l'expression (IV,13) conduit à établir des relations d'inégalité entre les différents paramètres L , R , V_0 , ρ , A_m , si l'on veut que l'influence quantitative sur $[Z_s]_a$ de la perturbation considérée ne dépasse pas une certaine limite. Mais si ces relations sont toutes équivalentes, du point de vue mathématique, ce qu'elles expriment physiquement peut revêtir une importance très inégale.

Nous prêterons une attention particulière à ce qui peut constituer une entorse aux principes généraux d'une méthode de mesure de $[Z_s]_a$. Les perturbations introduites par les imperfections matérielles de l'appareillage seront au contraire considérées comme secondaires, car on peut les diminuer par des améliorations expérimentales et calculer des corrections ou au moins une limite supérieure de l'erreur qui affecte le résultat.

Les considérations du chapitre III nous ont montré que l'irréversibilité ou une durée trop courte de l'évolution étaient des vices qui nous semblaient rédhibitoires; leurs effets quantitatifs sont impossibles à apprécier, impossibles aussi à compenser par la perfection des caractéristiques que nous qualifions de secondaires.

IV,3.1 Fréquence des oscillations.

Dans le chapitre III, nous avons fixé à quelques cycles-seconde le domaine de fréquence dans lequel on pouvait être certain d'exciter tous les degrés de liberté. La méthode proposée se prête à une telle exigence : c'est son intérêt essentiel par rapport aux méthodes ultra-sonores. Nous choisirons donc des fréquences très basses, de l'ordre de 1,5 à 2 Hz par exemple; soit environ :

$$\Omega_p^2 \leq 9 \text{ à } 16 \pi^2.$$

La relation (IV,10) conduit alors à :

$$(IV,22) \quad \omega_p^2 \left[1 + \frac{\pi R^2}{\rho g V_0} \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a \right] \leq 9 \text{ à } 16 \pi^2.$$

L'égalité correspond au plus grand $\left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a \approx \gamma p_0$ que nous mesurerons, soit $1,6 p_0$; on a alors :

$$(IV,23) \quad \omega_p^2 \left[1 + \frac{\pi R^2 \cdot 1,6 p_0}{\rho g V_0} \right] \neq 9 \text{ à } 16 \pi^2.$$

En utilisant (IV,21) et (IV,21 bis), nous avons adopté pour les appareils 1 et 2 :

$$(IV,24) \quad \omega_p \neq 9, \quad L \neq 24 \text{ cm};$$

et pour l'appareil 3 :

$$(IV,24 \text{ bis}) \quad \omega_p \neq 7,5, \quad L \neq 35 \text{ cm}.$$

Nous déterminons ainsi un des paramètres de l'appareil; l'erreur sur $[\chi_s]_a$, venant du fait que la fréquence n'est pas nulle, peut être considérée comme négligeable. Une large augmentation de p_0 pourra être tolérée, sans qu'il soit besoin de modifier l'appareil; une pression initiale quatre fois plus grande conduit à une fréquence de 3 Hz, ce qui est encore parfaitement admissible du point de vue durée de l'évolution et divise par 4 l'erreur donnée par (IV,17) sur $[\chi_s]_a$. On voit donc que pour la précision, de même que pour la durée, l'emploi de pressions élevées est favorable à la méthode. C'est là un avantage spécifique et très appréciable.

Dans le cas 1 du piston solide, on est conduit à un calcul analogue. Toutefois, les utilisateurs [51] ont préféré employer des fréquences de 25 à 150 Hz pour explorer le domaine de fréquence intermédiaire entre les ultra-sons et les autres durées utilisées jusqu'à ce jour.

IV,3.2 Réversibilité.

Nous rappelons cette sujétion essentielle, mais pourtant négligée par certains auteurs, en particulier les utilisateurs de la méthode LÜMMER-PRINGSHEIM. Mais, dans notre cas, les compressions et détentes sont très petites (taux de compression de l'ordre de 1,01) et surtout continues; on passe par une succession d'états d'équilibre entre le piston et le gaz de telle sorte que la réversibilité est réalisée, sans qu'il soit besoin d'imposer quelque condition que ce soit aux paramètres, L , R , V_0 , ρ , A_m , de l'appareil.

IV,3.3 Sujétions dues à la nature de l'oscillateur — Influence des coudes.

Deux points de vue essentiels : la limite inférieure de durée des oscillations et la précision à atteindre sur $[\chi_s]_a$, ont permis de fixer L et une relation (IV,21) entre R , V_0 , et ρ .

Sous l'angle de la thermodynamique, il n'y a plus qu'à améliorer l'adiabaticité, ce qui, *a priori*, est extrêmement simple : les pertes de chaleur par les parois seront d'autant plus faibles que le rapport de l'aire S de ces dernières au volume V_0 sera faible : d'où une forme sphérique des ballons et un V_0 aussi grand que possible. Mais, si V_0 croît, $\frac{R^2}{\rho g V_0}$ doit cependant rester pratiquement constant (IV,21). C'est dire qu'il faut pouvoir agir sur R ou sur ρ .

Or, l'emploi d'un liquide ne nous laisse qu'une alternative pour ρ , aux températures ordinaires tout au moins : ou les valeurs voisines de 1, ou le mercure que nous sommes, malgré sa forte densité, forcé d'adopter pour sa viscosité cinématique remarquablement faible, sa tension de vapeur négligeable à température ordinaire, son inertie chimique en face des gaz ou vapeurs à utiliser, sa bonne conductibilité électrique enfin qui facilite l'entretien des oscillations. ρ est donc fixé.

Quant à R , la constitution de l'appareillage nous impose déjà des limitations évidentes : si le tube en U se réduit à un demi-tore dont l'axe est tangent aux sections droites, on a $R = \frac{L}{\pi}$, valeur qui constitue une limite supérieure de R . Encore faut-il se garder de l'atteindre, l'expérience montrant que les différents filets fluides élémentaires dont la longueur s'échelonne de 0 à $2\pi R$ oscillent indépendamment les uns des autres, chacun avec sa période propre. Or, l'équation (IV,2) de l'oscillateur théorique jusqu'à présent étudié, implique que forces de rappel et masse sur laquelle elles agissent sont proportionnelles à l'aire $d\sigma$ de la section droite élémentaire considérée et indépendante de sa position. En réalité, des variations de longueur, donc de masse, sont introduites entre les différents filets par les coudes et, en toute rigueur, l'équation n'est valable que pour $\frac{L}{R}$ tendant vers l'infini. Si, cependant, on tolère entre les filets extrêmes du plan de symétrie vertical, parallèle au plan de l'U, des différences de pulsation $\Delta\omega_p$ de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4} \cdot \omega_p$, on a :

$$\frac{\Delta\omega_p}{\omega_p} = \frac{\pi R}{L} \approx 10^{-4}.$$

D'où :

$$R \neq 10 \text{ microns.}$$

C'est là, évidemment, une valeur inacceptable. Heureusement, d'autres facteurs interviennent et, synchronisant les filets élémentaires les uns avec les autres, permettent de relever cette valeur limite de R .

Les colonnes élémentaires $d\sigma$ sont, en effet, couplées entre elles par des forces de viscosité et de capillarité; l'expérience montre que, pour un L donné, il existe un domaine d'amplitude A_m et de rayon R où les ménisques restent de révolution par rapport aux axes des branches verticales, ce qui constitue un critère de l'identité des pulsations propres de chaque filet élémentaire. Les enregistrements cinématographiques prouvent qu'il ne s'agit pas là d'une symétrie qui, réservée aux seuls mouvements infiniment petits, serait perturbée progressivement par la croissance des amplitudes ou de R ; mais cette symétrie se conserve parfaitement dans tout un domaine, amplitude rayon, pour cesser

brusquement au dehors. Lui succèdent alors des oscillations des ménisques autour d'un axe horizontal, superposées au mouvement général. Ces changements de régime par instabilité sont du reste fréquents en Mécanique des Fluides.

La figure 19, relative à $L = 24 \text{ cm}$, montre l'aspect de la courbe Λ_m de R, pour laquelle commence à se trouver perturbée la symétrie de révolution. En tenant compte d'une marge de sécurité, des rayons de l'ordre de 1 cm à 1,2 cm semblent les maxima convenables pour une utilisation de la colonne où l'amplitude Λ_m ne dépassera pas le centimètre.

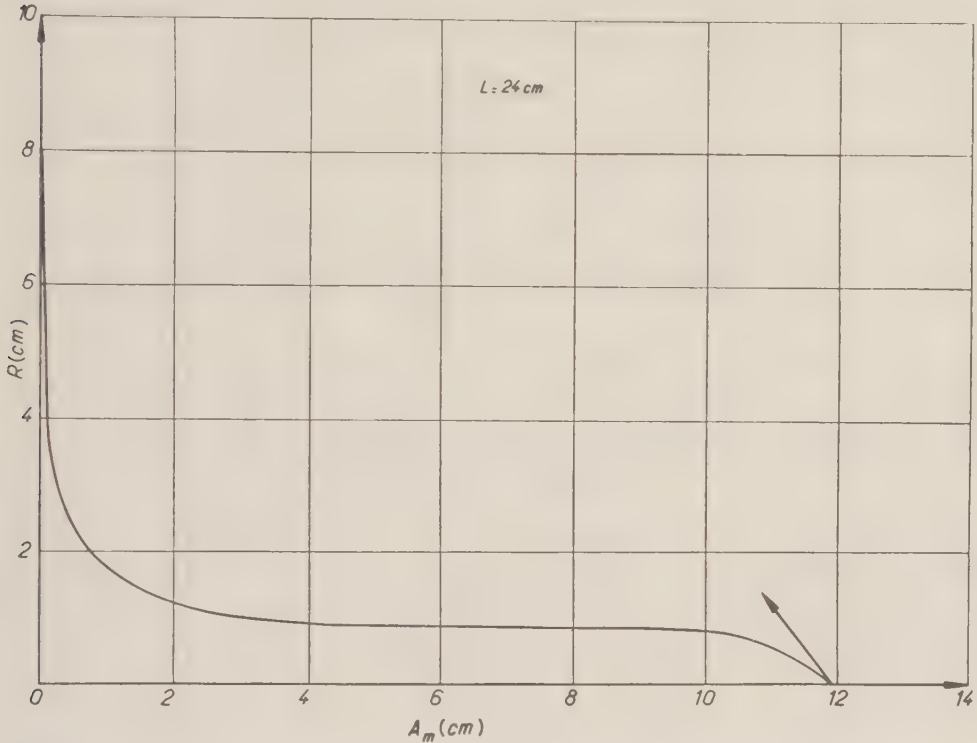


Fig. 19. — Domaine (R, A_m) où se conserve la symétrie de révolution des ménisques de mercure

Si nous réalisons bien ainsi les conditions nécessaires à la synchronisation des différents éléments de la colonne, il faut encore définir la pulsation commune. A tout élément $d\sigma$, de longueur $L - \pi R \sin \varphi$, correspond un élément de section égale et de longueur $L + \pi R \sin \varphi$ (fig. 20). Tous deux se déplacent de z par hypothèse si les ménisques restent de révolution; la sommation des forces d'inertie et des forces de rappel conduit à l'équation (IV,2). La pulsation commune est $\omega_p = \sqrt{\frac{2g}{L}}$, où L est la longueur du lieu des centres des sections droites par raison de symétrie.

Pour résumer sur l'influence des coudes, l'expérience, en l'absence totale de théorie sur cette question, montre que, dans certaines conditions, tous les filets fluides de longueur différente oscillent cependant avec la même pulsation qu'on trouve, grâce à des considérations de symétrie, être égale à $\sqrt{\frac{2g}{L}}$.

Quoi qu'il en soit, R et L restant délicats à mesurer, nous ne considérerons que la pulsation propre ω_p déterminée expérimentalement qui définira un rapport $\frac{2 \pi R^2 \rho g}{M}$. Celui-ci se conservera évidemment lorsque des forces de rappel supplémentaires, dues aux gaz d'étude, s'exerceront sur l'oscillateur liquide.

La fixation, pour le rayon, d'un ordre de grandeur tel que la période de l'oscillateur se trouve définie à la précision désirée, malgré l'influence perturbatrice des coudes, jointe aux relations (IV,21), permet d'arrêter les caractéristiques des appareils 1 et 2 pour lesquels A_m reste inférieur à 1 cm. Pour l'appareil 3, la méthode d'entretien des

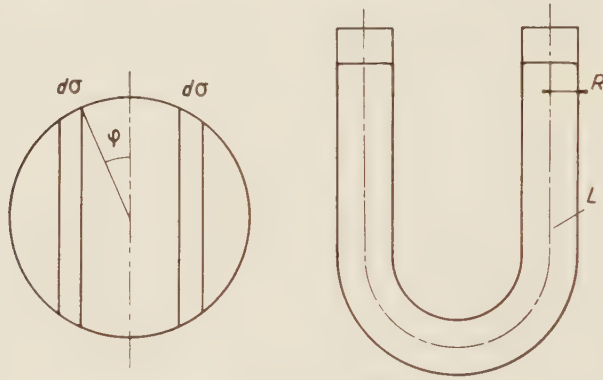


Fig. 20
Schéma des colonnes élémentaires de section droite $d\sigma$,
de longueur $L = \pi R \sin \varphi$

oscillations à laquelle nous le destinons, impose des amplitudes de l'ordre de 4 cm. La considération de la figure 19 montre qu'il faut alors adopter des valeurs de rayon inférieures à celles des deux précédents appareils (tabl. VIII).

TABLEAU VIII

	PRÉCISION SUR $[\chi_s]_a$	L en cm #	R en cm #	V_s en cm ³ $V_s = \frac{4}{3} \pi R_s^3$ #	R_s en cm #	A_m
Appareil 1.	10^{-3}	24	1,15	520	5,0	≤ 1 cm
Appareil 2.	$2 \cdot 10^{-3}$	24	1,15	1 150	6,5	≤ 1 cm
Appareil 3.	10^{-2}	35	0,55	600	5,5	≤ 5 cm

Cependant, si capillarité et viscosité apparaissent comme des facteurs indispensables à l'utilisation d'un pendule liquide en annulant, dans certaines conditions, l'influence rédhitoire des coudes, elles perturbent cependant la période, soit directement comme la viscosité, soit par des propriétés annexes comme l'hystérèse capillaire. Parmi toutes les causes de perturbation des oscillations, on étudiera l'influence de ces deux facteurs sur la période, dans le cadre des écoulements qui laissent cette dernière cependant unique pour tous les filets.

IV,4

IMPERFECTIONS DE L'OSCILLATEUR CORRECTIONS ÉVENTUELLES SUR $[\chi_s]_a$

Tous les paramètres R , ρ , V_0 , L , de l'oscillateur sont désormais fixés et A_m , qui définit la manière de l'employer, est même délimité. Mais les considérations de principe ou les sujétions impératives sur lesquelles sont fondées ces déterminations laissent de côté différentes imperfections secondaires : la viscosité du fluide, les phénomènes capillaires, les termes non linéaires en p , la tension de vapeur du mercure, etc. De ce fait, subsiste un écart entre la pulsation, seule accessible à l'expérience, Ω , de l'oscillateur réel et Ω_p pulsation théorique, définie ci-dessus et commune à tous les filets fluides. Il faut donc calculer les répercussions sur $[\chi_s]_a$ de l'écart $\Omega - \Omega_p$.

En fonction de la précision de 10^{-3} que nous comptons obtenir sur $[\chi_s]_a$, le calcul d'erreur avait fixé à 10^{-4} l'erreur de mesure tolérable sur la pulsation. Il semblerait donc qu'il faille n'admettre des défauts ci-dessus qu'un effet global sur Ω_p inférieur à cette valeur. Heureusement plusieurs différences distinguent $\Omega - \Omega_p$ d'une erreur proprement dite :

— le sens de l'action est connu; un amortissement visqueux, par exemple, augmente la période;

— certains des effets perturbateurs se produisent aussi bien à la détermination de Ω_p qu'à celle de ω_p ; ainsi, il y a une compensation partielle dans la formule (IV,13). D'autres n'influent pas sur ω_p ;

— enfin, un ordre de grandeur de la correction à appliquer sur $[\chi_s]_a$ peut se calculer.

Alors qu'une erreur relative de 10^{-4} sur la mesure des pulsations entraînait $d[\chi_s]_a$ de l'ordre de 10^{-3} , une correction de même importance relative n'impliquera plus, du fait des remarques précédentes, qu'un $\frac{\Delta[\chi_s]_a}{[\chi_s]_a}$ de 10^{-4} environ qu'on peut négliger.

Précisons, pour les appareils réalisés, les ordres de grandeur des différentes perturbations ci-dessus signalées. Nous désignerons par Ω_A , Ω_v , Ω_H , la pulsation fictive que l'on mesurerait si intervenait seule l'anharmonicité due à l'amplitude non infiniment petite, la viscosité, l'hystérese capillaire respectivement, de telle sorte que la pulsation réellement mesurée Ω , cumulant ces différents effets, est telle que :

$$(IV,25) \quad \Omega - \Omega_p = (\Omega_A - \Omega_p) + (\Omega_v - \Omega_p) + (\Omega_H - \Omega_p).$$

IV,4.1 Les termes non linéaires en p .

Les équations (IV,1 et 2) impliquent des oscillations infiniment petites. Pour des amplitudes finies, on a :

$$(IV,26) \quad \Delta p = p_2 - p_1 = p_0 V_0^{\Gamma} \left[\frac{1}{V_2^{\Gamma}} - \frac{1}{V_1^{\Gamma}} \right].$$

Posant $V_1^0 = V_2^0 = V_0$ dans les termes correctifs, on a, d'après (IV,6) :

$$(IV,27) \quad \Delta p = p_0 \left[\frac{1}{\left[1 - \frac{\pi R^2 z}{V_1^0} \right]^\Gamma} - \frac{1}{\left[1 + \frac{\pi R^2 z}{V_2^0} \right]^\Gamma} \right] \\ = p_0 \left[\Gamma \pi R^2 z \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right] + \frac{2 \Gamma (\Gamma + 1) (\Gamma + 2)}{3!} \times \frac{(\pi R^2)^3 z^3}{V_0^3} \right]$$

si l'on s'arrête aux termes du troisième ordre. Portant dans (IV,1) ou (IV,2) et intégrant de l'amplitude maxima A_m à z , il vient :

$$(IV,28) \quad \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 = \Omega_p^2 (A_m^2 - z^2) \left[1 + \frac{p_0 \Gamma (\Gamma + 1) (\Gamma + 2) (\pi R^2)^4}{6 \Omega_p^2 M V_0^3} (A_m^2 - z^2) \right],$$

ce qui conduit finalement à :

$$(IV,29) \quad \frac{2 \pi}{\Omega_A} = \frac{2 \pi}{\Omega_p} \left[1 - \frac{p_0 A_m^2 \Gamma (\Gamma + 1) (\Gamma + 2) (\pi R^2)^4}{8 \Omega_p^2 M V_0^3} \right],$$

c'est-à-dire :

$$(IV,30) \quad \frac{\Omega_A - \Omega_p}{\Omega_p} = \frac{A_m^2 p_0 \Gamma (\Gamma + 1) (\Gamma + 2) (\pi R^2)^4}{8 \Omega_p^2 M V_0^3} \\ = \frac{1}{16} \frac{\Omega_p^2 - \omega_p^2}{\Omega_p^2} \left[\frac{A_m \pi R^2}{V_0} \right]^2 (\Gamma + 1) (\Gamma + 2).$$

Avec les caractéristiques de l'appareil 1 et pour $\Gamma = 1,6$, $p_0 = 1$ atmosphère, il vient pour $A_m = 1$ cm :

$$\frac{\Omega_A - \Omega_p}{\Omega_p} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Cette perturbation n'atteint pas ω_p ; en conséquence, le terme correctif qui en résulte pour $[\chi_s]_a$ donné par (IV,13) est :

$$(IV,31) \quad \frac{\Delta [\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} = \frac{2 \frac{\Omega_A - \Omega_p}{\Omega_p}}{1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_p^2}} = \frac{1}{8} \left[\frac{A_m \pi R^2}{V_0} \right]^2 (\Gamma + 1) (\Gamma + 2),$$

soit dans l'exemple précédent :

$$\frac{\Delta [\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} = 7 \cdot 10^{-5}.$$

C'est une valeur quinze fois inférieure à celle provenant de l'erreur de mesure sur Ω_p et ω_p . Nous considérerons donc cet effet comme négligeable.

CLARK et KATZ [51] trouvent un résultat du même ordre de grandeur et le négligent dans leurs calculs.

Par ailleurs, nous avons signalé, chapitre III, qu'il était souhaitable, pour d'autres raisons d'utiliser des variations de pression $\frac{\Delta p}{p_0} < 1 \text{ ‰}$. Or nous avons ici :

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{p_1 - p_0}{p_0} \leq \Gamma \pi R^2 A_m / V_0,$$

et pour $\Gamma = 1,4$, $p_0 = 1$ atmosphère, $A_m = 1$ cm et l'appareil 1 :

$$\frac{\Delta p}{p_0} < 1 \text{ ‰}.$$

Rappelons que les utilisateurs de la méthode LÜMMER et PRINGSHEIM ont toujours été astreints à opérer avec $\frac{\Delta p}{p_0} > 6 \text{ ‰}$ pour obtenir une précision suffisante de mesure, ce qui met en lumière l'intérêt comparatif de la méthode proposée.

IV,4.2 La tension de vapeur de l'oscillateur liquide.

Lorsque les ballons sont fermés, le gaz d'étude est inévitablement mélangé à la vapeur du liquide employé; c'est là un inconvénient de l'oscillateur réalisé par rapport à celui pourvu d'un piston solide. Pour réduire cet effet parasite, on utilise des liquides à faible tension de vapeur dans les conditions de l'expérience; d'où une des principales raisons de notre choix du mercure.

Traisons le gaz des ballons comme un mélange binaire contenant du mercure à la pression partielle p_{Hg} et du gaz d'étude, pression partielle $p_0 - p_{\text{Hg}}$; appelons Γ , Γ_{Hg} et Γ_0 , les rapports des chaleurs spécifiques respectivement de ce mélange, du mercure et du gaz d'étude lorsqu'on les suppose obéir à l'équation des gaz parfaits; $\Gamma = \frac{1}{[\chi_s]_a p_0}$ d'une façon générale. On démontre que [VIII] :

$$(IV,32) \quad \frac{p_0}{\Gamma - 1} = \frac{p_{\text{Hg}}}{\Gamma_{\text{Hg}} - 1} + \frac{p_0 - p_{\text{Hg}}}{\Gamma_0 - 1},$$

qu'on peut mettre en négligeant les termes du second ordre sous la forme :

$$(IV,33) \quad \Gamma_0 = \Gamma \left[1 - \frac{p_{\text{Hg}}}{p_0} \times \frac{\Gamma - 1}{\Gamma_{\text{Hg}} - 1} \times \frac{\Gamma_{\text{Hg}} - \Gamma}{\Gamma} \right].$$

Et, par conséquent, la correction $\Delta [\chi_s]_a$ à apporter au $[\chi_s]_a$ mesuré est :

$$(IV,34) \quad \frac{\Delta [\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} = - \frac{\Gamma_0 - \Gamma}{\Gamma} = \frac{p_{\text{Hg}}}{p_0} \times \frac{\Gamma - 1}{\Gamma_{\text{Hg}} - 1} \times \frac{\Gamma_{\text{Hg}} - \Gamma}{\Gamma}.$$

Supposons une expérience faite à 125° C, sous la pression atmosphérique, $p_{\text{Hg}} = 0,1$ cm de mercure (voir fig. 21), $\Gamma_{\text{Hg}} \approx 1,67$ et avec un gaz polyatomique $\Gamma \approx 1,1$:

$$\frac{\Delta [\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} = 10^{-4},$$

et, par conséquent, cette perturbation pourra être négligée dans toutes nos expériences. Elle diminue du reste lorsque p_0 augmente, confirmant une fois de plus l'effet favorable des mesures à pressions élevées.

La courbe (*fig. 21*) montre qu'au-dessus de 125°C la tension de vapeur du mercure croît très rapidement, ce qui limite à 150°C environ l'emploi de ce dernier, pour

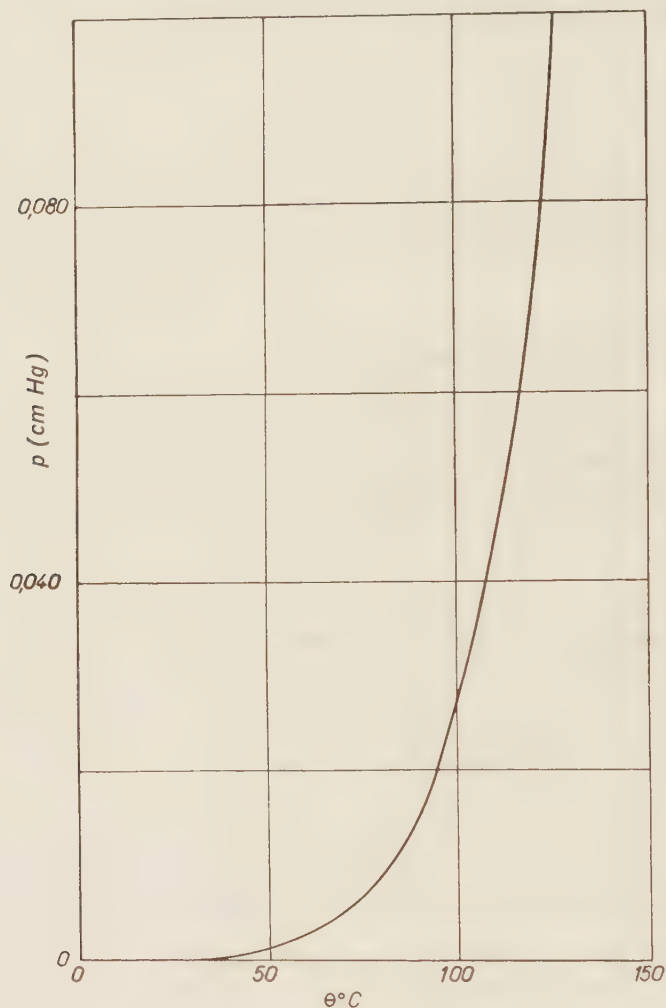


Fig. 21. — Tension de vapeur du mercure en fonction de θ

les pressions p_0 d'une atmosphère. L'utilisation de métaux fondus ou d'alliages à bas points de fusion pourrait être envisagée pour des températures supérieures.

IV,4.3 Les facteurs d'amortissement.

Deux termes supplémentaires s'introduisent dans les équations, exprimant que le système n'est pas conservatif. Dans le cas de l'oscillateur liquide, l'un provient de la viscosité, l'autre de la capillarité.

IV,4.3.1 LA VISCOSITÉ.

La force de frottement visqueux est de la forme $2 \lambda_v M \frac{dz}{dl}$; elle conserve l'isochronisme de l'oscillateur, mais modifie la pulsation propre Ω_p qui diffère de la pulsation Ω_v que l'on mesurerait si n'intervenait que la seule viscosité par :

$$(IV,35) \quad \Omega_p^2 = \Omega_v^2 \left[1 + \left(\frac{\lambda_v}{\Omega_v} \right)^2 \right].$$

Si l'on admet, avec VALENSI-VON KARMAN [54] un écoulement à couche limite laminaire, on peut écrire :

$$(IV,36) \quad \frac{\lambda_v}{\Omega_v} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{R^2 \Omega_p}{\nu} \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

D'où :

$$(IV,37) \quad \frac{\Omega_p - \Omega_v}{\Omega_p} = \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda_v}{\Omega_v} \right)^2 = \frac{1}{4} \frac{\nu}{R^2 \Omega_p}.$$

La plus petite pulsation utilisée étant $\omega_p \approx 9$, la viscosité cinématique du mercure de l'ordre de $\nu = 1,22 \cdot 10^{-3}$ stokes à la température ordinaire et le rayon $R \approx 1$ cm dans le cas le plus désavantageux, on a :

$$\frac{\omega_p - \omega_v}{\omega_p} \approx 0,4 \cdot 10^{-4}.$$

Le terme correctif qui en résulte pour $[\chi_s]_a$ donné par (IV,13) est :

$$(IV,38) \quad \frac{\Delta [\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} = \frac{-2 \left[\frac{\omega_p - \omega_v}{\omega_p} - \frac{\Omega_p - \Omega_v}{\Omega_p} \right]}{1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_p^2}} = \frac{-\frac{1}{2} \frac{\nu}{R^2} \left[\frac{1}{\omega_p} - \frac{1}{\Omega_p} \right]}{1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_p^2}}.$$

Avec les valeurs de R et de ν adoptées ci-dessus et même lorsque Ω_p atteint sa valeur maxima égale à 4π , on a :

$$\frac{\Delta [\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} \approx -3,5 \cdot 10^{-5},$$

valeur déjà considérée comme négligeable.

IV,4.3.2 LA CAPILLARITÉ.

Nous utiliserons ici les conclusions d'un travail résumé dans l'appendice II et consacré aux oscillations des liquides de faible viscosité cinématique dans un tube en U [55].

Examinant la seule perturbation de capillarité :

$$(IV,39) \quad \frac{\Omega_H}{\omega_H} = \frac{\Omega_p}{\omega_p}$$

dans les conditions suivantes :

a) l'influence de la capillarité sur la période est faible et peut être traitée comme une correction;

b) les amplitudes A_m auxquelles les mesures sont faites, pour la colonne libre d'une part, pour la colonne fermée sur le gaz d'étude d'autre part, sont égales.

En vertu de (IV,39), les corrections sur $[\chi_s]_a$ sont alors nulles.

Les conditions a) et b) ci-dessus ne peuvent cependant être satisfaites qu'en choisissant convenablement le liquide et le solide constituant la colonne en U; le couple mercure pur, verre est exclu; l'ensemble mercure-aluminium amalgamé, verre [56] convient mieux, les phénomènes d'hystérèse capillaire se trouvant très réduits par l'amalgame.

D'autre part, à moins de se limiter à la détermination de la durée d'une seule demi-pseudo-période, il est impossible d'obtenir Ω_H et ω_H par des mesures sur plusieurs oscillations libres consécutives; si l'on impose initialement l'égalité des A_m , les amplitudes des $n^{\text{ièmes}}$ oscillations n'ont en effet aucune raison d'être les mêmes pour les ballons ouverts et fermés. La limitation à une seule demi-pseudo-période étant pratiquement impossible à accepter pour des raisons de précision, on ne pourra bénéficier de (IV,39) que pour un régime permanent d'oscillations; d'où la nécessité d'auto-entretenir le mouvement par deux impulsions arrivant au passage à l'équilibre, sans perturber les caractéristiques propres de la colonne libre étudiée.

Cela étant supposé réalisé, on peut montrer que les périodes sont stables à 10^{-5} près si, les variations accidentelles de l'amplitude A_m étant supposées inférieures à 0,005 cm, on a :

$$A_m \leq 0,2 \text{ cm.}$$

Le domaine d'amplitudes à utiliser est donc :

$$(IV,40) \quad 1 \text{ cm} \geq A_m \geq 0,2 \text{ cm.}$$

CLARK et KATZ [51] admettent, du fait des dissipations d'énergie par frottement visqueux ou solide, une influence sur la pulsation mesurée telle que :

$$\frac{\Omega_p}{\Omega_H} - \frac{\Omega_H}{\Omega_p} = 0,5 \cdot 10^{-4},$$

avec $A_m = 0,1$ cm, $R = 2$ cm, $V_0 = 100$ cm³ et pour des fréquences voisines de 25 Hz. Mais il semble qu'en grande partie cette influence soit imputable au frottement coulombien dont nous retrouverons l'influence néfaste sur l'adiabaticité des évolutions du gaz.

Sommons tous les termes correctifs que nous venons de calculer, affectés de leurs signes, bien qu'ils ne soient pas additifs en toute rigueur. Si les deux mesures de pulsation sont faites à la même amplitude A_m :

$$(IV,41) \quad \frac{\Delta [\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} \neq + \frac{1}{8} \left(\frac{A_m \pi R^2}{V_0} \right)^2 (\Gamma + 1) (\Gamma + 2) + \frac{p_{Hg}}{p_0} \times \frac{\Gamma - 1}{\Gamma_{Hg} - 1} \times \frac{\Gamma_{Hg} - \Gamma}{\Gamma - \Gamma_{Hg}}$$

$$\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ 1 & \omega_p \\ 2 & R^2 \\ & 1 \\ & \omega_p^2 \\ & \Omega_p^2 \end{array}$$

Les valeurs de ces trois termes, calculées au cours de ce paragraphe, sont de quelques 10^{-5} ; leur somme algébrique est tout à fait négligeable. Dans le cas défavorable où $\Gamma = 1,1$ et $\Theta_0 = 125^\circ \text{C}$, nous pourrions, à la rigueur, tenir compte du terme qui provient de la tension de vapeur du mercure et qui est calculable avec précision. Cependant, aux températures et pressions où nous nous sommes placé, nous ne l'avons pas utilisé pour corriger les résultats exposés dans la troisième partie du travail.

Deux remarques sont alors nécessaires :

— la présence d'impuretés, même à un titre supérieur au 1/1000 en volume dans les corps utilisés réputés purs, apparaît très admissible et ne semble pas donner lieu à des corrections dans la bibliographie, bien que la formule (IV,32) se généralise pour n constituants. Ce titre d'impuretés peut paraître très supérieur à celui qui affecte la vapeur de mercure. Cependant, les effets perturbateurs respectifs sont du même ordre de grandeur, les impuretés étant, en général, surtout pour les hydrocarbures, constituées par des corps chimiquement semblables dont les valeurs de Γ sont peu différentes, tandis que la vapeur de mercure est un gaz monoatomique de $\Gamma \neq 1,67$;

— par ailleurs, la formule (IV,34) n'est pas applicable aux mesures de vitesse du son dans les mélanges. On a, en effet, découvert (§ III,2.1.4) que des impuretés, fut-ce à titre catalytique de 1/100 000, transformaient complètement l'allure des courbes d'absorption et de dispersion.

En résumé, à condition de mesurer les deux pulsations à ballons ouverts et fermés avec la même amplitude A_m , toutes les perturbations ci-dessus cumulées n'excèdent pas l'erreur de 10^{-4} sur $[\chi_s]_a$ et seront considérées comme négligeables; le rapport des pulsations Ω et ω directement mesurées peut donc être adopté à la place du rapport des pulsations du fluide parfait :

$$(IV,42) \quad \left(\frac{\Omega}{\omega} \right)_{A_m} = \frac{\Omega_p}{\omega_p}$$

Sans qu'il soit nécessaire de procéder à des corrections autres que celles que nous allons maintenant étudier et qui résultent du manque d'adiabaticité, on peut adapter la méthode à toutes les exigences fondamentales d'une mesure correcte de χ_s . Il faut cependant calculer les caractéristiques géométriques et mécaniques en fonction de quelques conditions jugées préférentielles; on aboutit ainsi à un appareil optimum, ce

qui n'exclut pas, dans les modalités de construction, comme dans la nature de l'oscillateur employé, des réalisations aussi différentes l'une de l'autre que le sont celle de CLARK et KATZ et celle proposée par nous :

— la nécessité d'utiliser des basses fréquences d'oscillations nous a fait adopter des longueurs moyennes de colonne voisines de 24 cm;

— l'influence des coudes entraîne l'emploi de rayon R de 1 cm environ avec des amplitudes A_m ne dépassant pas le centimètre;

— la précision recherchée du 1/1 000 sur χ_s conduit alors à l'adoption de volume V_0 de l'ordre du litre ou du demi-litre, en admettant les pulsations mesurées à 10^{-4} près.

Vu les qualités qu'on se doit donc d'exiger de l'oscillateur projeté, il semble naturel de commencer par étudier celui-ci. Nous avons rappelé ici quelques propriétés établies dans un autre travail [55] et relatives à l'oscillateur liquide :

— l'utilisation d'une colonne de mercure dans du verre, sans correction de capillarité, ne peut conduire pour les mesures de χ_s , qu'à des valeurs limitées à la deuxième décimale; celle-ci est elle-même suspecte si les valeurs adoptées pour la fréquence sont des moyennes relatives à un grand nombre de pseudo-périodes libres consécutives; c'est presque toujours le cas des méthodes de ce type citées dans la bibliographie antérieure à 1940. La théorie des oscillations dans un tube en U [55] que nous avons proposée dans le cas général des liquides peu visqueux doués d'hystérèse capillaire, comme le mercure, permet d'améliorer les anciens résultats ainsi acquis, chaque fois que sont signalées dans les mémoires les amplitudes initiales et finales, de même que les caractéristiques géométriques de l'appareil;

— telle qu'elle est, cette théorie du mouvement fluide dans le tube en U ne justifierait pas cependant le réemploi du même oscillateur, si elle ne s'appliquait également, lorsque l'hystérèse capillaire est réduite au moyen d'artifices expérimentaux dont le plus efficace semble être de substituer au mercure pur l'amalgame aluminium-mercure. L'étude physico-chimique des surfaces capillaires de ce « liquide » nous serait fort utile; malheureusement, si elle est déjà fort incomplète pour le mercure pur, elle est pratiquement inexistante pour l'amalgame. On constate seulement que les défauts d'isochronisme, considérables pour le mercure pur, prennent, avec l'amalgame, le caractère de corrections; l'on peut être alors moins exigeant sur la rigueur des hypothèses admises pour calculer l'influence de l'effet capillaire sur la période.

Appliquant, au cas particulier que constitue l'amalgame, la théorie générale, les perturbations résiduelles d'isochronisme deviennent sans conséquence pour notre objet dans un domaine d'amplitudes à déterminer en fonction de la grandeur des perturbations accidentelles maxima de A_m . Pour les caractéristiques géométriques fixées, il faut :

$$1 \text{ cm} \geq A_m \geq 0,2 \text{ cm},$$

la limite supérieure étant imposée par l'influence des coudes. Par ailleurs, le rapport $\frac{\omega_p}{\Omega_p}$ de la pulsation propre de l'oscillateur liquide parfait ω_p à celle de l'oscillateur modifié

par la présence du gaz d'étude Ω_p est égal à celui des pulsations expérimentales perturbées par une faible hystérèse capillaire $\frac{\omega_H}{\Omega_H}$, si les deux mesures sont faites à la même amplitude A_m .

Les conclusions partielles précédentes ne sont valables qu'en supposant mesurées ω et Ω à 10^{-4} près. A moins de limiter la durée de la mesure à celle d'une seule demi-pseudo-période, ce qui exclut pratiquement la précision exigée, nous serons amené à compenser l'amortissement, ce qui nous conduira, chapitre VI, à examiner les méthodes d'entretien des oscillations.

Mais auparavant nous consacrerons un chapitre aux répercussions du manque d'adiabaticité des compressions et détente. En effet, si les corrections dues aux termes non linéaires en p , à la tension de vapeur du mercure, à la viscosité et à la capillarité, sont ou peuvent être rendus négligeables, l'écart entre $[\chi_s]_a$ calculé dans ce chapitre et χ_s ne l'est pas. $[\chi_s]_a - \chi_s$ doit être évalué avec une précision suffisante pour que ne subsiste pas de ce fait une erreur supérieure au 1/1 000 sur χ_s .

CAS D'UN PHÉNOMÈNE NON RIGOREUSEMENT ADIABATIQUE PASSAGE DE $[\chi_s]_a$ A χ_s

La détermination des caractéristiques de l'appareil s'est présentée comme un choix; notre tendance a été, avant tout, de ne pas transiger avec les principes communs à toute mesure de χ_s , quitte à se soumettre aux sujétions spécifiques de la méthode choisie. Qu'en résulte-t-il pour l'adiabaticité, sacrifiée en l'occurrence et pour laquelle on ne dispose plus de paramètres sur lesquels influencer ?

Les compressions et détentes, que nous avons supposées isentropiques, donnent lieu, en fait, à des pertes de chaleur par rayonnement, par convection et par conduction :

— le rayonnement, proportionnel à Θ^4 , est négligeable pour les températures auxquelles nous opérons; la réflexion par le verre ou l'émail qui limite le gaz restreint encore cet effet;

— la convection naturelle est due aux différences de densité du gaz, afférentes à des variations de température de l'ordre du 1/10 de degré. Quant à la convection forcée, une faible partie du gaz est seule entraînée par le mouvement (voir § V.2.2) au voisinage de la surface de séparation gaz-liquide. En dehors de ce domaine, on admettra que l'effet de la convection totale reste négligeable;

— l'effet le plus important est dû au transfert de chaleur par conduction.

On pourrait cependant imaginer sa suppression, grâce à l'emploi d'une paroi parfaitement imperméable à la chaleur ou de chaleur spécifique quasi nulle. Ainsi la face interne serait-elle en équilibre de température avec le gaz, et ceci sans lui emprunter de calories.

En fait, les coefficients de conductibilité des solides sont d'ordre de grandeur bien plus élevés que ceux des gaz, de telle sorte que le processus réel est absolument opposé à celui ci-dessus imaginé.

Rappelons quelques résultats classiques : si un gaz, porté à la température $\Theta_0 + \varepsilon_0$, se trouve en contact avec une paroi solide à la température Θ_0 , la couche limite de gaz cède, à ses dépens, des calories à la paroi dont la température reste sensiblement Θ_0 ; puis cette même couche, où existe, en général, un fort gradient de température de $\Theta_0 + \varepsilon_0$ à Θ_0 , constitue elle-même le calorifuge qui réduit les échanges ultérieurs.

Supposant la symétrie sphérique, on calculera la répartition de Θ en fonction de r dans les ballons utilisés, puis les pressions réellement exercées par le gaz sur le mercure, en fonction du déplacement de ce dernier. Portant alors ces nouvelles valeurs des pressions dans les équations (IV,1) et (IV,2), nous en déduirons la valeur de $\frac{1}{\gamma_s}$ que nous mettrons sous la forme :

$$(V,1) \quad \frac{1}{\gamma_s} = \left[\frac{1}{\gamma_s} \right]_a + \Delta \left[\frac{1}{\gamma_s} \right]_a,$$

où $\Delta \left[\frac{1}{\gamma_s} \right]_a$ doit pouvoir être considéré comme un terme correctif si l'appareil présente une adiabaticité acceptable.

Cette hypothèse où l'on admet la paroi solide isotherme, conduit à calculer les pertes réelles avec une très bonne approximation, mais toujours par excès.

En plus de ces échanges de chaleur à symétrie sphérique, le gaz, dans chacun des deux ballons, reçoit de certaines portions de paroi et perd continuellement vers certaines autres de l'énergie calorifique. L'échauffement du mercure dû au frottement visqueux et les échanges de chaleur par la surface gaz-mercure en constituent un exemple typique. Cependant un régime permanent s'établit pour des oscillations forcées ou entretenues et, en général, de tels effets ne sont pas gênants, sauf s'il subsiste une dissymétrie de répartition entre les deux récipients; en ce cas, on est réduit à des approximations fort hasardeuses.

V,1 ÉCHANGES DE CHALEUR ENTRE LE GAZ ET LES PAROIS SUPPOSÉES ISOTHERMES

V,1.1 Calcul de la répartition de température dans les ballons.

Pour calculer la répartition de température dans l'enceinte des ballons, nous allons partir des équations donnant les variations de la quantité de chaleur Q au cours d'une transformation réversible :

$$(V,2) \quad dQ = c_v d\Theta + l dv,$$

par unité de masse.

Par ailleurs, comme on tient compte uniquement des échanges de chaleur par conduction :

$$(V,3) \quad \frac{dQ}{dt} = \frac{k}{\rho_g} \left[\frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} \right]$$

où k est le pouvoir conducteur du gaz considéré, $\rho_g = \frac{1}{v}$, v étant le volume spécifique.

En éliminant Q entre (V,2) et (V,3), il vient :

$$(V,4) \quad \frac{k}{\rho_g} \left[\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial z^2} \right] = c_v \frac{d\Theta}{dt} + l \frac{dv}{dt}.$$

Nous allons supposer que la répartition de température possède une symétrie sphérique et effectuer en conséquence le changement de variables :

$$(V,5) \quad \Theta = \frac{\mu}{r} + \Theta_0,$$

r étant la distance du centre au point où règne la température Θ et Θ_0 étant la température extérieure, donc aussi celle du gaz pour $r = R_s$ d'après nos hypothèses, R_s étant le rayon des ballons.

Le volume spécifique v dépend de r puisque Θ est fonction de r , mais nous connaissons le volume spécifique moyen $\bar{v}$ en fonction du temps. En effet, le mouvement du piston solide ou liquide étant sinusoïdal, de pulsation Ω_p en l'absence des imperfections venant de l'oscillateur, on a, avec m masse totale de gaz enfermée dans l'un des ballons, 1 par exemple :

$$(V,6) \quad \bar{v} = v_0 + \frac{z \pi R^2}{m} = \frac{V_0 + A_m \pi R^2 \sin \Omega_p t}{m}.$$

L'écart entre v et $\bar{v}$ étant toujours très faible, nous pouvons, dans l'équation (V,4), remplacer v par $\bar{v}$ et, par ailleurs, admettre que k , c_v et l restent constants au cours du phénomène. D'où, en utilisant la relation (V,5) :

$$(V,7) \quad \frac{k}{\rho_g} \frac{1}{r} \frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} = c_v \frac{1}{r} \frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{l A_m \pi R^2 \Omega_p \cos \Omega_p t}{m}.$$

L'équation :

$$(V,8) \quad \frac{k}{\rho_g} \frac{\partial^2 \mu}{\partial r^2} = c_v \frac{\partial \mu}{\partial t}$$

admet comme solution :

$$(V,9) \quad \mu = A e^{br} \cos (\Omega_p t + br + \varphi_0) + B e^{-br} \cos (\Omega_p t - br + \varphi'_0),$$

en prenant pour b la détermination positive donnée par :

$$(V,10) \quad b^2 = \frac{c_v \rho_g \Omega_p}{2 k}.$$

Remarquons par ailleurs que (V,7) admet comme solution particulière :

$$(V,11) \quad \mu_p = \frac{-r l A_m \pi R^2 \sin \Omega_p t}{m c_v} + K$$

qui correspond au cas où la transformation serait rigoureusement adiabatique, c'est-à-dire avec $k = 0$.

En définitive, nous trouvons pour (V,7) la solution :

$$(V,12) \quad \mu = A e^{br} \cos(\Omega_p t + br + \varphi_0) + B e^{-br} \cos(\Omega_p t - br + \varphi'_0) - \frac{r l A_m \pi R^2 \sin \Omega_p t}{m c_v} + K$$

que l'on pourra adopter si elle convient aux conditions aux limites suivantes :

— pour $r = 0$, $|\Theta - \Theta_0|$ doit passer par un extremum, et par conséquent :

$$\frac{\partial \Theta}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial \mu}{\partial r} - \frac{\mu}{r^2} = 0.$$

Soit :

$$A = -B, \quad \varphi_0 = \varphi'_0, \quad K = 0$$

et :

$$(V,13) \quad \mu = A [e^{br} \cos(\Omega_p t + br + \varphi_0) - e^{-br} \cos(\Omega_p t - br + \varphi_0)] - \frac{r l A_m \pi R^2 \sin \Omega_p t}{m c_v};$$

— pour $r = R_s$, en négligeant les variations du volume des ballons dues aux oscillations et qui sont faibles devant le volume total, on doit avoir $\Theta = \Theta_0$, soit $\mu = 0$, ce qui donne :

$$\varphi_0 = \psi_0 + K \pi$$

en appelant ψ_0 l'angle compris entre 0 et π et tel que :

$$\operatorname{tg} \psi_0 = \frac{\operatorname{th} b R_s}{\operatorname{tg} b R_s}.$$

Et, par conséquent, en choisissant pour K la valeur qui rend le dénominateur de A positif :

$$(V,14) \quad A = \frac{-R_s l A_m \pi R^2}{m c_v \sqrt{e^{2b R_s} + e^{-2b R_s} - 2 \cos 2 b R_s}}.$$

Pour les appareils et gaz que nous avons utilisés, $b R_s$ était supérieur à 20; on peut négliger les termes en $e^{-b R_s}$ dans les expressions précédentes. D'où :

$$(V,15) \quad \begin{aligned} \varphi_0 &= \frac{\pi}{2} - b R_s \\ A &= \frac{-R_s l A_m \pi R^2}{m c_v e^{b R_s}} \end{aligned}$$

et :

$$(V,16) \quad \mu = \frac{-R_s l A_m \pi R^2}{e^{b R_s} m c_v} [e^{br} \sin [b (R_s - r) - \Omega_p t] - e^{-br} \sin [b (R_s + r) - \Omega_p t]] - \frac{r l A_m \pi R^2 \sin \Omega_p t}{m c_v}.$$

Les équations (V,10), (V,5) et (V,13) ou, dans notre cas particulier, l'équation (V,16) donnent la loi de répartition de la température à l'intérieur des ballons dans le cas général d'un phénomène non isentropique.

V,1.2 **Calcul de la température moyenne et des variations réelles de pression dans les ballons.**

Reprenons l'équation (IV,3 ou 4); on peut remplacer p , Θ et v , qui dépendent de r et de t , par leurs valeurs moyennes, fonctions seules du temps t et écrire, en se limitant aux deux premiers termes :

$$(V,17) \quad \bar{p} = p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v d\bar{\Theta} + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta d\bar{v},$$

avec :

$$d\bar{v} = \bar{v} - v_0,$$

$$d\bar{\Theta} = \bar{\Theta} - \Theta_0.$$

V,1.2.1 **CALCUL DE LA TEMPÉRATURE MOYENNE.**

$V \neq V_0$ étant le volume d'un ballon, $\bar{\Theta}$ est donné par :

$$(V,18) \quad \bar{\Theta} = \frac{1}{V} \iiint \Theta d\tau = \frac{3}{R_s^3} \int_0^{R_s} \left(\frac{\mu}{r} + \Theta_0 \right) r^2 dr,$$

ce qui, d'après (V,13), conduit à :

$$(V,19) \quad \bar{\Theta} - \Theta_0 = \left[\alpha - \frac{\pi R^2}{m} \right] \frac{l}{c_v} z + \beta \frac{l}{c_v} \frac{dz}{dt},$$

avec :

$$(V,20) \quad \alpha = \frac{l}{c_v} A_m - \frac{3A}{2bR_s^2} \left[e^{bR_s} \left[\cos(bR_s + \varphi_0) - \sin(bR_s + \varphi_0) - \frac{\cos(bR_s + \varphi_0)}{bR_s} \right] \right. \\ \left. + e^{-bR_s} \left[\sin(bR_s - \varphi_0) + \cos(bR_s - \varphi_0) + \frac{\cos(bR_s - \varphi_0)}{bR_s} \right] \right],$$

et :

$$(V,21) \quad \beta = \frac{l}{c_v} A_m \Omega_p - \frac{3A}{2bR_s^2} \left[e^{bR_s} \left[\cos(bR_s + \varphi_0) + \sin(bR_s + \varphi_0) - \frac{\sin(bR_s + \varphi_0)}{bR_s} \right] \right. \\ \left. + e^{-bR_s} \left[\cos(bR_s - \varphi_0) - \sin(bR_s - \varphi_0) - \frac{\sin(bR_s - \varphi_0)}{bR_s} \right] \right],$$

qui se réduisent, dans notre cas particulier où e^{-bR_s} est négligeable, à :

$$(V,20 \text{ bis}) \quad \alpha = \frac{3\pi R^2}{2mbR_s}$$

et :

$$(V,21 \text{ bis}) \quad \beta = \frac{3\pi R^2}{2mbR_s \Omega_p} \left[\frac{1}{bR_s} - 1 \right].$$

V,1.2.2 CALCUL DES VARIATIONS RÉELLES DE PRESSION.

En remplaçant dans l'équation (V,17) $\Delta \bar{v}$ par (V,6) et $\Delta \bar{\Theta}$ par (V,19) et en remarquant que l'on a :

$$(V,22) \quad \frac{l}{c_p} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta = (1 - \gamma) \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta,$$

p s'écrit :

$$(V,23) \quad \bar{p} = p_0 + \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta \frac{\pi R^2}{m} z + (1 - \gamma) \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta \alpha z + (1 - \gamma) \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta \beta \frac{dz}{dt}.$$

Soit, en supposant dans les termes correctifs que $V_1^0 \neq V_2^0 = V_0$:

$$(V,24) \quad p_2 - \bar{p}_1 = \xi z + \xi' \frac{dz}{dt},$$

avec :

$$(V,25) \quad \xi = \frac{1}{\chi_s} \pi R^2 \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right] + 2(\gamma - 1) \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta \alpha$$

et :

$$(V,26) \quad \xi' = 2(\gamma - 1) \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta \beta.$$

V,1.3 Calcul de $\frac{1}{\chi_s}$ et de $\Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$.

En substituant à $p_2 - \bar{p}_1$ sa valeur (V,24) dans les équations du mouvement (IV,1) et (IV,2), on obtient la pulsation Ω_p dans le cas d'un phénomène non adiabatique :

$$(V,27) \quad \Omega_p^2 = \frac{2\pi R^2 \hat{r} g}{M} + \frac{\xi \pi R^2}{M} - \frac{\xi'^2 (\pi R^2)^2}{4M^2} = \omega_p^2 + \frac{\xi \pi R^2}{M} - \frac{\xi'^2 (\pi R^2)^2}{4M^2}.$$

En remplaçant ξ et ξ' par leurs valeurs, on obtient :

$$(V,28) \quad \frac{1}{\chi_s} = \frac{\Omega_p^2 - \omega_p^2}{(\pi R^2)^2 \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right]} + \Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a = \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a + \Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a,$$

avec :

$$(V,29) \quad \Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a = \frac{-(\gamma - 1) \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta \alpha V_0}{\pi R^2} + \frac{(\gamma - 1)^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta^2 \beta^2 V_0}{2M},$$

ce qui, avec les valeurs simplifiées de α (V,20 bis) et de β (V,21 bis), conduit à :

$$(V,30) \quad \Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a = \frac{3(\gamma - 1)}{2bR_s \chi_\Theta} + \frac{9(\gamma - 1)^2 (\pi R^2)^2 \left(1 - \frac{1}{bR_s} \right)^2}{8MV_0 b^2 R_s^2 \Omega_p^2 \chi_\Theta^2}.$$

Dans ces formules (V,29) et (V,30), Ω_p est égale à Ω , pulsation mesurée, si l'on considère comme négligeables toutes les perturbations autres que le manque d'adiabaticité. On remarquera, en particulier, sur (V,30), l'indépendance entre le taux de compression et la correction pour un même appareil.

V,2

ÉCHANGES DE CHALEUR ENTRE LE GAZ ET CERTAINES FRACTIONS DE PAROI SOUMISES A UN ÉCHAUFFEMENT LOCALISÉ

Porter un gaz, contenu dans un récipient, à une température différente de l'ambiante, entraîne des transferts de chaleur puisqu'une paroi étanche aux flux thermiques est inconcevable. Mais créer cette différence par une variation de volume implique, pour certaines parois, un déplacement qui dissipe l'énergie calorifique correspondant aux différents frottements. Puisque la paroi mobile est directement en contact avec le gaz, une partie de cette énergie passe de celle-là à celui-ci. Le mauvais isolement calorifique du gaz présente donc un second aspect qui, ne dépendant plus exclusivement des caractéristiques thermodynamiques gaz-parois, se relie aux propriétés mécaniques de l'oscillateur. L'amortissement des oscillations, dont on déduit aussitôt la portion d'énergie mécanique transformée en énergie calorifique, est à ce point de vue le paramètre typique; mais il est la conséquence de plusieurs formes de frottement qui se distinguent par leur répartition au sein de l'oscillateur.

V,2.1 Causes d'échauffement localisé.

V,2.1.1 DISSIPATION HOMOGÈNE D'ÉNERGIE DANS LA PARTIE MOBILE.

Dans notre réalisation, cet effet parasite vient de la viscosité du liquide. L'emploi du mercure permet de caractériser l'écoulement par une couche limite laminaire où se trouve localisée la création de chaleur. Les calories produites sont ainsi également réparties sur toute la longueur L de la colonne. Si L est grand, une transmission radiale s'opère, grâce à la bonne conductibilité du mercure vis-à-vis du verre ou du gaz d'étude et homogénéise la température de telle sorte que tous les volumes élémentaires se trouvent portés à $\Theta_0 + \varepsilon_h$, où Θ_0 est la température ambiante et ε_h , une fonction du temps seul. Le calcul de ε_h est pratiquement impossible, si l'on envisage l'évolution de ce facteur au cours de quelques oscillations amorties. Si, au contraire, on réalise un grand nombre d'oscillations, toutes égales en amplitude grâce à un asservissement ou à un auto-entretien, un régime permanent finira par s'établir et les calories formées s'évacueront vers l'extérieur par la surface latérale ou, ce qui est seul gênant, vers le gaz d'étude par les sections droites.

Évaluons l'énergie dissipée du fait de la viscosité. La force de frottement visqueux peut se mettre sous la forme $2\lambda_v M \frac{dz}{dt}$; dans le cas du mercure, $\frac{\lambda_v}{\Omega_p} = \frac{\lambda_v}{\Omega_v}$ est donné par l'équation (IV,36). Le travail dissipé au cours d'une période est donc :

$$(V,31) \quad \Delta \mathfrak{E}_v = \int_0^{2\pi} 2\lambda_v M \left| \frac{dz}{dt} \right|^2 dt;$$

$$\Delta \mathfrak{E}_v = 2\pi \frac{\lambda_v}{\Omega_p} M A_m^2 \Omega_p^2 = 4\pi^2 \frac{\lambda_v}{\Omega_p} R^2 \rho g A_m^2 \frac{\Omega_p^2}{\omega_p^2}.$$

Avec les caractéristiques de l'appareil 1, $\Gamma = 1,4$ et $\nu = 0,00122$ stokes à température ordinaire, on trouve pour $\Lambda_m = 1$ cm :

$$\Delta \mathfrak{E}_v = 7 \cdot 10^{-1} \text{ joule.}$$

Un calcul identique s'effectuerait pour l'appareil type CLARK et KATZ [51], la viscosité étant simplement remplacée par l'hystérésis du piston placé dans le champ magnétique alternatif qui l'asservit.

Calculons maintenant, pour un régime permanent d'oscillations, la température constante $\Theta_0 + \varepsilon_h$ qui s'établit dans tout le piston solide ou liquide. Nous supposons, comme dans le paragraphe V.1.1, que la couche de gaz en contact avec les extrémités de la colonne est également à température $\Theta_0 + \varepsilon_h$ et qu'il n'y a donc pas d'échanges de chaleur en direction des ballons. En appelant h le coefficient d'échange thermique par les parois du tube, on a pour une période $\frac{2\pi}{\Omega_p}$:

$$(V,32) \quad \Delta \mathfrak{E}_v = 2\pi RLh \varepsilon_h \frac{2\pi}{\Omega_p}.$$

Pour calculer h , on doit connaître la répartition de température à l'intérieur des parois. Supposons la couche interne à la température $\Theta_0 + \varepsilon_h$ et la couche externe maintenue à la température ambiante Θ_0 grâce, par exemple, à une circulation d'eau autour du tube contenant le mercure. k_p étant le pouvoir conducteur du matériau de la paroi d'épaisseur e , le transfert par seconde est :

$$(V,33) \quad Q = k_p \frac{\varepsilon_h}{e} 2\pi RL = 2\pi RLh \varepsilon_h.$$

D'où :

$$(V,34) \quad h = \frac{k_p}{e}.$$

Et, finalement, dans le cas des pertes par viscosité $\Delta \mathfrak{E}_v$ étant donné par (V,31) :

$$(V,35) \quad \varepsilon_h = \frac{R \approx \Lambda_m^2 \frac{\Omega_p}{\Omega_p^2}}{2 \frac{k_p}{e}}.$$

Pour des parois en pyrex, $k_p \approx 6,7 \cdot 10^{-3}$ joule/cm/s, avec $\Gamma = 1,4$, $e = 0,1$ cm et $\Lambda_m = 1$ cm, on est conduit dans le cas de l'appareil 1 à :

$$\varepsilon_h = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C.}$$

L'ordre de grandeur de ε_h , dans la réalisation de CLARK et KATZ [51], semble devoir être identique; l'appareil de ces auteurs possède :

— un élément favorable : la conductibilité des parois latérales métalliques meilleure que celle du pyrex utilisé par nous;

— un élément défavorable : le mauvais contact entre la surface latérale du piston et celle du cylindre, séparées par un joint de gaz.

V,2.1.2 CAUSES D'HÉTÉROGÉNÉITÉ DE TEMPÉRATURE DANS LA PARTIE MOBILE.

Dans le cas de l'oscillateur liquide, les phénomènes capillaires dissipent, sur les cercles de raccordement verre-gaz-mercure, pendant une période, une énergie calculable ([55] et appendice II) :

$$(V,36) \quad \Delta \mathfrak{E}_c = \int_0^{\frac{2\pi}{\Omega_p}} F_H \frac{dz}{dt} dt,$$

où F_H est une fonction qui change de signe avec la vitesse. Dans le cas du mercure pur [55], F_H peut atteindre la valeur :

$$F_H = \pm 4 \pi R \sigma,$$

σ , constante capillaire du mercure, et, par conséquent :

$$\Delta \mathfrak{E}_c = 16 \pi R \sigma A_m.$$

Pour $A_m = 1 \text{ cm}$, $R = 1 \text{ cm}$, $\sigma = 400 \text{ dynes/cm}$, on a :

$$\Delta \mathfrak{E}_c = 2,01 \cdot 10^{-3} \text{ joule.}$$

Lorsqu'on utilise un amalgame mercure-aluminium, F_H est pratiquement nul, dans la limite de précision des expériences et des théories (voir appendice II), ce qui entraîne :

$$\Delta \mathfrak{E}_c = 0.$$

Dans le cas d'un piston où les portées réelles se trouvent, en général, près des sections terminales, afin de rendre impossible le coincement, le phénomène est très semblable, du fait de la parenté entre les frottements coulombiens et l'hystérésis capillaire.

Cet effet a des conséquences beaucoup plus néfastes que le précédent; la répartition de température, au lieu de rester homogène, s'établit suivant une loi exponentielle en fonction de la longueur, avec un maximum $\Theta_0 + \varepsilon_e$ de température aux extrémités de la colonne, là où il serait le plus souhaitable de conserver la température Θ_0 . Si l'on admet, comme nous l'avons déjà fait ci-dessus, que la couche de gaz au contact des sections terminales est à température $\Theta_0 + \varepsilon_e$, on peut négliger les calories perdues vers le gaz pour le calcul des répartitions de température au sein du piston ou du mercure de pouvoir conducteur $k_m \gg k$, pouvoir conducteur du gaz. On a alors les équations de transfert :

$$(V,37) \quad k_m \pi R^2 \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} dx = h 2 \pi R (\Theta - \Theta_0) dx,$$

pour une tranche de longueur dx pendant l'unité de temps. Posons :

$$(V,38) \quad \alpha^2 = \frac{2 h}{k_m R} = \frac{2 k_p}{k_m R c}$$

si l'on se place dans les mêmes conditions que pour le précédent calcul; il vient :

$$(V,39) \quad \Theta = \varepsilon_e e^{-\alpha x} + \Theta_0,$$

c'est-à-dire une répartition exponentielle de température.

Prenons l'origine à l'extrémité de la colonne, là où se dissipe la moitié de l'énergie $\Delta \mathfrak{T}_c$ (fig. 22); la température sur la surface terminale est :

$$\Theta = \Theta_0 + \varepsilon_e.$$

Par ailleurs, on peut, en régime permanent, écrire, en négligeant l'élévation de température au delà de $\frac{L}{2}$ et pendant une période :

$$(V,40) \quad \frac{\Delta \mathfrak{T}_c}{2} = \frac{2\pi}{\Omega_p} \int_0^{\frac{L}{2}} 2\pi Rh \varepsilon_e e^{-\alpha x} dx = \frac{2\pi}{\Omega_p} \frac{2\pi Rh}{\alpha} \left[1 - e^{-\alpha \frac{L}{2}} \right] \varepsilon_e.$$

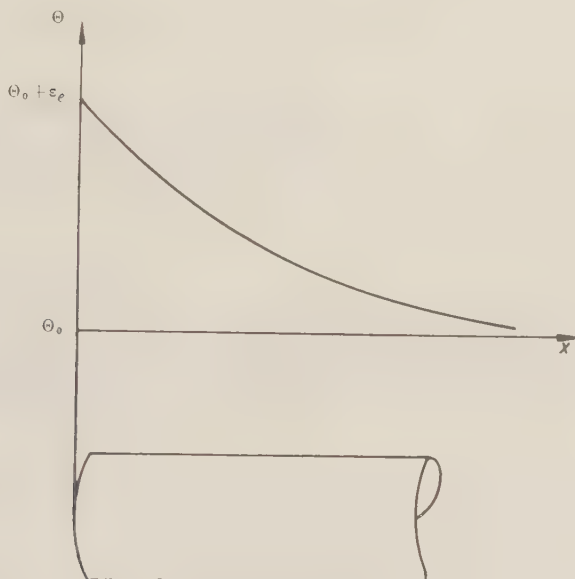


Fig. 22
Répartition de la température au sein du piston

Et en négligeant $e^{-\alpha \frac{L}{2}}$ devant 1, il vient :

$$(V,41) \quad \varepsilon_e = \frac{2\sigma\Omega_p A_m}{\pi} \sqrt{\frac{2e}{k_p k_m R}},$$

pour le mercure pur, et :

$$\varepsilon_e = 0$$

pour l'amalgame.

k_m pour le mercure est voisin de 0,084 joule/cm/s. En prenant $k_p = 6,7 \cdot 10^{-3}$ joule/cm/s pour des parois en pyrex d'épaisseur $e = 0,1$ cm, on obtient avec $\Gamma = 1,4$, $A_m = 1$ cm, $R = 1$ cm, $\sigma = 400$ dynes/cm :

$$\varepsilon_e = 6 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$$

dans le cas du mercure pur.

Lorsqu'on réalise les compressions par un piston solide, on peut admettre une puissance dissipée de l'ordre de 1/10 de watt pour des fréquences de 25 Hz et presque exclusivement attribuable au frottement solide. Pour fixer un ordre de grandeur, prenons un piston creux en acier de longueur 6 cm, de rayon 2 cm et d'épaisseur $e_m = 0,2$ cm; ε_e est alors donné par :

$$(V,38 \text{ bis}) \quad \alpha^2 = \frac{2 \pi R k_p}{2 \pi R k_m e_m e} = \frac{k_p}{k_m e_m e},$$

et avec $e = e_m$ et $k_p = k_m = 0,418$ joule/cm/s pour l'acier ordinaire :

$$\varepsilon_e = \frac{1}{20} \frac{1}{2 \pi R k_p} = \frac{1}{100} \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Par ailleurs le système moteur lui-même libère des calories : courant de FOUCAULT dans le piston solide, effet JOULE dans le système d'auto-entretien du mercure, etc. Néanmoins deux circonstances concourent ici à rendre l'échauffement des surfaces de séparation piston-gaz très faibles vis-à-vis de ce que nous avons déjà calculé :

— en une seconde, les calories dissipées par frottement correspondent, en régime permanent, à la puissance utilisable du système moteur; celles qu'on envisage actuellement, à la différence entre la puissance fournie et la puissance utilisable; d'où un rapport de valeur des premières aux secondes grand, vu le bon rendement du système moteur;

— les températures maxima sont atteintes dans la partie centrale du tube ou du piston, là où se trouve l'appareil moteur; elles décroissent donc vers les surfaces terminales dont la température nous importe seule.

Pour ces deux raisons cet effet apparaît comme du second ordre et nous le négligerons.

A seule fin de fixer des ordres de grandeur, nous avons groupé, tableau IX, l'énergie mise en jeu dans une demi-période par :

- une détente ou compression complète du gaz;
- les frottements visqueux;
- les phénomènes capillaires dans le cas du mercure pur et de l'amalgame;
- le frottement solide du piston dont les caractéristiques ont été indiquées ci-dessus.

En résumé, et bien que nous ayons distingué, par leurs processus physiquement différents, les principales causes d'échauffement des parties mobiles, nous aboutissons au même résultat : des élévations de température des surfaces de séparation que l'on supposera additives de telle sorte que :

$$\Theta \text{ pour les surfaces de séparation} = \Theta_0 + \varepsilon_h + \varepsilon_e = \Theta_0 + \varepsilon_\Theta.$$

TABLEAU IX

ÉNERGIES EN JOULES	CAS DU MERCURE	CAS DU PISTON
	$V_0 = 520 \text{ cm}^3, \quad R = 1,15 \text{ cm}$ $L = 24 \text{ cm}, \quad A_m = 1 \text{ cm}$	$V_0 = 100 \text{ cm}^3, \quad R = 2 \text{ cm}$ $A_m = 0,07 \text{ cm}$ Puissance dissipée = 1/10 de watt pour une fréquence de 25 Hz
$\Delta \bar{\epsilon}_g$	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
$\Delta \bar{\epsilon}_v$	$0,35 \cdot 10^{-3}$	
$\Delta \bar{\epsilon}_c$	$1 \cdot 10^{-3}$ mercure pur. 0 amalgame.	$2 \cdot 10^{-3}$

$\Delta \bar{\epsilon}_g$ = énergie mise en jeu par une détente ou une compression complète du gaz.

$$\frac{2 \Gamma p_0 (\pi R^2)^2 A_m^2}{V_j}$$

$\Delta \bar{\epsilon}_v$ = énergie dissipée par frottement visqueux au cours d'une demi-période.
 $\Delta \bar{\epsilon}_c$ = énergie dissipée par les phénomènes capillaires ou par frottement solide du piston au cours d'une demi-période.
 $p_0 = 1 \text{ atmosphère}, \quad \Gamma = 1,4.$

V,2.2 Conséquences : transfert de chaleur entre le gaz et la partie mobile.

Les surfaces de séparation mercure-gaz se trouvent portées à une température supérieure à celle des autres parois. Si l'on réalise un régime permanent, on peut considérer la température des premières comme constante et le calcul éventuel des influences sur le gaz ressortirait du schéma proposé au paragraphe V,1, la symétrie sphérique en moins. Les rapports d'aire de ces sections à la surface totale étant de l'ordre de 0,1 à 0,01 suivant les types d'appareil et ϵ_0 de l'ordre de quelques centièmes de degré, l'effet calculé serait négligeable.

Mais un fait, dont nous n'avons tenu aucun compte jusqu'ici, vient bouleverser ce schéma : les surfaces à la température $\Theta_0 + \epsilon_0$ sont *mobiles*; comme telles, elles modifient les températures des parois qu'elles balaient; les calories communiquées à ces dernières pendant le temps d'immersion seront partiellement transférées au gaz pendant le temps d'émersion. De plus, le gaz au voisinage est entraîné dans un mouvement dont théorie et expérience montrent qu'il comporte des vitesses radiales. Il y a donc renouvellement des couches en contact avec les parois; les échanges de chaleur sont considérablement activés par cette convection et les calculs de V,1, basés sur la seule conduction, sont ici inapplicables.

On posera donc que le gaz qui occupe la partie de volume $\pi R^2 (A_m + z)$, créée dans le volume V_1 par le retrait du piston ou du mercure (*fig. 18*), est porté à la température $\Theta_0 + \varepsilon_\Theta$ et y est maintenu tant qu'il reste dans la région occupée alternativement par le compresseur solide ou liquide et par le gaz. C'est là une hypothèse extrême, le gaz se trouvant porté réellement à une température très voisine, mais inférieure, qu'on pourrait définir à partir d'un coefficient de transfert; mais, comme ce dernier est inaccessible à l'expérience, nous nous en tiendrons, comme au paragraphe V,1, au cas le plus défavorable. Lorsque les portions de gaz ainsi réchauffées de ε_Θ au-dessus de Θ_0 sont refoulées dans les ballons, elles leur apportent des calories supplémentaires. L'élévation de température moyenne qui s'ensuit est suffisamment faible, pour que l'on puisse adopter (V,19), comme valeur de la température $\bar{\Theta}$ pour la masse de gaz en évolution qui occupe le volume $V_0 - \pi R^2 A_m$.

La température moyenne de l'ensemble des volumes $V_0 - \pi R^2 A_m$ à $\bar{\Theta}$ et $\pi R^2 (A_m + z)$ à $\Theta_0 + \varepsilon_\Theta$ est $\bar{\Theta}'$ telle que :

$$(V,42) \quad \bar{\Theta}' = \frac{[V_0 - \pi R^2 A_m] \bar{\Theta} + \pi R^2 (A_m + z) (\Theta_0 + \varepsilon_\Theta)}{V_0 + \pi R^2 z}.$$

Soit, en négligeant les termes du second ordre en $\frac{\pi R^2 z}{V_0}$:

$$(V,42 \text{ bis}) \quad \bar{\Theta}' = \bar{\Theta} + \frac{\pi R^2}{V_0} (A_m + z) (\Theta_0 + \varepsilon_\Theta - \bar{\Theta}),$$

et, en supposant dans le terme correctif, $\bar{\Theta}$ égal à sa valeur pour un phénomène adiabatique, c'est-à-dire α et β égaux à 0 dans la formule (V,19) :

$$(V,42 \text{ ter}) \quad \bar{\Theta}' = \bar{\Theta} + \frac{\pi R^2}{V_0} \left[\varepsilon_\Theta A_m + \varepsilon_\Theta z + \frac{\pi R^2 l}{m c_v} z A_m + \frac{\pi R^2 l}{m c_v} z^2 \right].$$

Portons cette valeur dans (V,17); il vient pour la nouvelle pression dans le ballon 1 :

$$\begin{aligned} \bar{p}' - p_0 &= \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v (\bar{\Theta} - \Theta_0) + \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta (\bar{v} - v_0) \\ &\quad + \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v \frac{\pi R^2}{V_0} \left[\varepsilon_\Theta A_m + \varepsilon_\Theta z + \frac{\pi R^2 l}{m c_v} z (A_m + z) \right], \end{aligned}$$

soit :

$$\bar{p}' - p_0 = p - p_0 + \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v \frac{\pi R^2}{V_0} \left[\varepsilon_\Theta A_m + \varepsilon_\Theta z + \frac{\pi R^2 l}{m c_v} z A_m + \frac{\pi R^2 l}{m c_v} z^2 \right]$$

et :

$$(V,43) \quad \bar{p}'_2 - \bar{p}'_1 = \bar{p}_2 - \bar{p}_1 - 2 \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v \frac{\pi R^2}{V_0} \left[\varepsilon_\Theta + \frac{\pi R^2 l}{m c_v} A_m \right] z.$$

La pulsation Ω_p est, dans ces conditions, égale à :

$$(V,44) \quad \Omega_p^2 = \omega_p^2 + \frac{\xi \pi R^2}{M} - \frac{\xi'^2 (\pi R^2)^2}{4 M^2} - 2 \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v \frac{(\pi R^2)^2}{M V_0} \left[\varepsilon_\Theta + \frac{\pi R^2 l}{m c_v} A_m \right].$$

D'où l'on tire :

$$(V,45) \quad \frac{1}{\chi_s} = \frac{\Omega_p^2 - \omega_p}{(\pi R^2)^2 \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right]} + \Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a = \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a + \Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a,$$

avec :

$$(V,46) \quad \Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a = - \frac{(\gamma - 1)}{\pi R^2} \frac{\partial p}{\partial v} \varepsilon_\Theta V_0 + \frac{(\gamma - 1)^2}{2M} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_\Theta \beta^2 V_0 + \varepsilon_\Theta \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v + \frac{(\gamma - 1) \pi R^2 A_m}{\chi_\Theta V_0},$$

ce qui, avec les valeurs simplifiées (V,20 bis) de α et (V,21 bis) de β , conduit à :

$$(V,46 \text{ bis}) \quad \Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a = \frac{3(\gamma - 1)}{2 b R_s \chi_\Theta} + \frac{9(\gamma - 1)^2 (\pi R^2)^2 \left[1 - \frac{1}{b R_s} \right]^2}{8 M V_0 b^2 R_s^2 \Omega_p^2 \chi_\Theta^2} + \varepsilon_\Theta p_0 \beta_v + \frac{(\gamma - 1) \pi R^2 A_m}{\chi_\Theta V_0}.$$

C'est la correction d'adiabaticité définitive qui tient donc compte :

- de l'isolement défectueux entre le gaz en évolution et l'extérieur;
- de l'apport de calories par le système compresseur.

Dans la troisième partie, ces formules seront appliquées numériquement; $\Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a / \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ est de l'ordre de quelques millièmes et dépend du gaz utilisé. Cette correction, contrairement à celles du paragraphe précédent, n'est pas négligeable et il importe de la connaître à 10% au moins. Pour vérifier l'exactitude de la discussion théorique, nous aurons recours aux expériences sur des gaz particulièrement conducteurs comme l'hydrogène dont on connaît bien le coefficient χ_s ; si, en ce cas, la correction $\Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ calculée se révèle admissible, nous pourrons l'employer pour des autres gaz ou vapeurs d'hydrocarbures, dont le pouvoir conducteur est environ vingt fois inférieur à celui de l'hydrogène.

Ces défauts d'adiabaticité sont communs à toutes les méthodes, mais ils diminuent quand décroît la durée de l'évolution envisagée; l'augmentation des fréquences, facilement réalisée dans les mesures de vitesses d'ondes ultra-sonores, serait donc excellente à ce point de vue, si elle ne créait, fait rédhibitoire, une succession d'états où le gaz ne peut pas être considéré comme en équilibre cinétique.

Pour diminuer les échanges de chaleur, on peut aussi augmenter le volume du gaz en évolution, ce qu'ont fait les utilisateurs des méthodes lentes dont les ballons contenaient 50 ou même 100 l.

La solution proposée ici est un moyen terme, dont, seule, l'expérience peut nous confirmer le bien-fondé.

CHAPITRE VI

LES MONTAGES EXPÉRIMENTAUX

Nous avons exposé dans les chapitres antérieurs les exigences contradictoires que doit satisfaire l'appareil d'étude. Par des considérations tantôt théoriques, tantôt expérimentales, nous avons réalisé un compromis acceptable, tel qu'on puisse relier la pulsation Ω_p de l'oscillateur théorique idéal à celle Ω de l'oscillateur réel que nous avons constitué. Encore faut-il mesurer la période propre de ce dernier avec une précision suffisante que nous avons fixée à 10^{-4} environ.

Il paraît hors des possibilités classiques de mesurer la durée d'une ou deux pseudo-périodes avec cette précision. Si tant est même qu'on ait pu songer à y parvenir, le repérage des positions du ménisque qui correspondent aux bornes de cette durée, impliquerait des visées automatiques fixant à moins d'un micron près la position d'une surface de séparation parcourue de rides capillaires ! De plus, certaines altérations de l'adiabaticité, ainsi que des défauts d'isochronisme, deviennent incalculables en régime transitoire [55].

Il faut donc annuler l'amortissement et réaliser un régime permanent, ce qui ne peut guère s'obtenir que par deux solutions :

— asservir l'oscillateur à un mouvement harmonique sur la pulsation Ω_a duquel on fait porter la détermination précise à 10^{-4} , repérer l'amplitude de l'oscillateur correspondant à chaque valeur de Ω_a et construire la courbe de résonance;

— auto-entretenir le mouvement sans modifier ses caractéristiques.

La première méthode a donné lieu à une application du reste très éloignée de la méthode d'ASSMANN dans sa réalisation [51]. L'oscillateur n'est plus constitué par un liquide, mais par un piston soigneusement ajusté dans un cylindre. Le mouvement est excité de l'extérieur par un champ magnétique alternatif. La gamme de fréquence est de 25 à 200 Hz.

Les méthodes d'auto-entretien en revanche ne semblent pas avoir été utilisées. Nous avons employé l'une et l'autre.

VI,1

L'OSCILLATEUR ASSERVI

VI,1.1 Théorie.

L'ensemble de l'appareil, constitué essentiellement par le tube en U, le mercure et les ballons qui surmontent les branches verticales, est placé sur une plate-forme asservie à un mouvement horizontal et harmonique d'amplitude constante B_a , à la pulsation variable Ω_a . Les forces d'inertie qui, dans ces conditions, agissent sur la partie horizontale du tube, mettent en oscillation l'ensemble de la colonne liquide. Ce principe d'asservissement a été indiqué par PARODI [53].

On enregistre l'amplitude Λ du déplacement des sommets d'un des ménisques et l'on construit point par point la courbe $\Lambda = f(\Omega_a)$. Cherchons à relier cette courbe à la période propre Ω_p de l'oscillateur et écrivons l'équation du mouvement en supposant tout d'abord le frottement de la forme $f \frac{dz}{dt}$ et les ménisques rigoureusement indéformables :

$$(VI,1) \quad M \frac{d^2 z}{dt^2} + f \frac{dz}{dt} + 2 \pi R^2 \rho g z + \pi R^2 (p_2 - p_1) = m B_a \Omega_a^2 \sin \Omega_a t,$$

où m est la masse de liquide contenu dans la branche horizontale.

En posant :

$$(VI,2) \quad f = 2 \varepsilon \Omega_p, \quad \frac{m B_a}{M} = b_a \Omega_p^2,$$

on a :

$$(VI,3) \quad \frac{d^2 z}{dt^2} + 2 \varepsilon \Omega_p \frac{dz}{dt} + \Omega_p^2 z = b_a \Omega_p^2 \Omega_a^2 \sin \Omega_a t.$$

On remarque que le facteur Ω_a^2 du second membre sépare (VI,3) de l'équation classique d'asservissement. Posant la solution permanente de la forme :

$$(VI,4) \quad z = A \sin (\Omega_a t - \varphi),$$

on a :

$$(VI,5) \quad A = \frac{\Omega_p^2 \Omega_a^2 b_a}{\sqrt{(\Omega_p^2 - \Omega_a^2)^2 + 4 \varepsilon^2 \Omega_p^2 \Omega_a^2}}.$$

La fonction $A = f(\Omega_a)$ passe par un maximum de valeur :

$$(VI,6) \quad A_m = \frac{b_a \Omega_p^2}{2 \varepsilon \sqrt{1 - \varepsilon^2}}$$

pour :

$$(VI,7) \quad \Omega_a^2 = \Omega_m^2 = \frac{\Omega_p^2}{1 - 2 \varepsilon^2}.$$

Calculons la largeur de la bande passante, c'est-à-dire la distance $2 \Delta \Omega_a$ qui sépare les deux points pour lesquels l'amplitude est $\frac{\Lambda_m}{2}$:

$$(VI,8) \quad \frac{[2 \Delta \Omega_a]^2}{\Omega_p^2} = \frac{2 [1 - 2 \varepsilon^2 - \sqrt{1 - 16 \varepsilon^2 (1 - \varepsilon^2)}]}{1 - 16 \varepsilon^2 (1 - \varepsilon^2)}.$$

Soit, en première approximation :

$$(VI,9) \quad \frac{2 \Delta \Omega_a}{\Omega_p} = 2 \sqrt{3 \varepsilon},$$

valeur égale à celle qui caractérise la courbe de résonance classique.

Pour un liquide simplement visqueux, le profil des vitesses dans un plan méridien d'un tube en U où le liquide est asservi à un mouvement sinusoïdal, est parabolique [57] et [58]. On a alors :

$$(VI,10) \quad f = 8 \pi L \eta,$$

en supposant aux extrémités des vitesses radiales qui nivellent les ménisques et que nous négligeons toutefois quant à l'amortissement supplémentaire qu'elles créent. En portant dans (VI,2), il vient :

$$(VI,11) \quad 2 \varepsilon \Omega_p = \frac{8 \nu}{R^2}$$

et la largeur de la bande passante devient :

$$(VI,12) \quad 2 \Delta \Omega_a = \frac{8 \sqrt{3} \nu}{R^2} \approx \frac{1,694 \cdot 10^{-2}}{R^2},$$

avec $\nu \approx 1,22 \cdot 10^{-3}$ stokes.

En fait, on trouve expérimentalement des bandes passantes beaucoup plus larges. L'amortissement visqueux, même si le profil des vitesses parabolique adopté n'en permet qu'un calcul très grossier, devient faible devant l'amortissement capillaire [55] et les considérations précédentes sur la position du maximum de la courbe $A = f(\Omega_a)$ par rapport à Ω_p ne sont plus fondées. Certes, l'emploi de l'amalgame mercure-aluminium réduit considérablement les forces F_n non linéaires mais périodiques (voir appendice II) au point qu'on peut les traiter comme des perturbations faibles et les faire entrer dans l'équation (VI,3), en les assimilant au premier terme de leur série de FOURIER. Le calcul redevient alors possible en utilisant les méthodes classiques indiquées, par exemple, par HAAG [59].

Cependant des difficultés supplémentaires viennent de l'amortissement visqueux lui-même : le profil des vitesses établi par RICHARDSON n'est en effet réalisé que pour certains modes d'entretien :

si le mouvement est asservi au moyen de variations de pression sinusoïdales de pulsation Ω_a , exercées sur les surfaces de séparation, les courbes de résonance obtenues et les amortissements qu'on en déduit concordent bien avec ceux calculés par RICHARDSON, dans le cas de liquides dépourvus d'hystérèse capillaire : eau, alcool isoamylique, benzène, etc.;

au contraire les bandes passantes pour ces mêmes corps se révèlent être environ deux fois plus larges si l'asservissement est réalisé par la méthode décrite page 106.

Le profil des vitesses parabolique n'est donc plus valable ici. Les parties verticales et horizontale du tube imposent au liquide des conditions aux limites différentes. On remarque, en particulier, que les composantes de vitesse, suivant le lieu des centres des sections droites, ne sont pas les mêmes selon que l'on considère les parties verticales ou la partie horizontale du tube en U. Si même le mouvement reste laminaire, les raccordements ne peuvent se faire que par des vitesses radiales au voisinage des coudes.

La complexité d'un tel mouvement a découragé nos tentatives de calcul, ce qui est d'autant plus regrettable que l'amortissement visqueux est, à coup sûr, beaucoup plus important que dans le cas simple des oscillations justiciables de la théorie de RICHARDSON [57] et [58].

Cet inconvénient a du moins une contrepartie : la méconnaissance de l'amortissement visqueux fait apparaître superflu le calcul précis de l'amortissement capillaire. Les quelques constantes physico-chimiques connues, relatives au couple pyrex-mercure amalgamé deviennent alors sans objet. On en profite pour utiliser le couple fer-mercure, pour lequel ces dernières n'existent pratiquement pas, mais qui, en revanche, se prête bien mieux à la réalisation de températures ou de pressions élevées. Afin de réduire tout de même l'influence non calculable de l'hystérèse capillaire dans ce cas, on emploie, là aussi, un amalgame fer-mercure dont la constitution est facilitée par la présence de sodium. Dans ce même but, les amplitudes maxima d'oscillations sont supérieures à celles indiquées page 82 pour les appareils 1 et 2; on exploite ainsi le résultat théorique suivant lequel la pente $\frac{d \Omega_p}{d A_m}$ décroît avec l'amplitude (voir appendice II et [55]).

Toute prévision théorique d'amortissement devenant alors illusoire, nous procédons comme suit : les frottements sont assimilés, quels qu'ils soient, au type visqueux; on mesure expérimentalement la largeur de la bande passante $2 \Delta \Omega_a$; ε , coefficient du terme d'amortissement dans (VI,3), s'en déduit par (VI,9); la relation (VI,7) donne ensuite Ω_p à partir de la valeur Ω_m du maximum de la courbe expérimentale. En cette assimilation, jointe à l'augmentation des amplitudes qui la rendent possible, réside le point le plus délicat de la méthode.

Examinons d'abord ce dernier point : la nécessité d'augmenter les amplitudes. Nous sommes amené, pour conserver des taux de compressions identiques à ceux déterminés paragraphe III,2.1.3 et pour satisfaire aux conditions imposées par l'influence des coudes (§ IV.3.3), à réduire le diamètre du tube en U, quitte à augmenter encore les effets purement visqueux. Les caractéristiques de l'appareil spécialement destiné à la méthode d'asservissement sont en conséquence les suivantes (voir également tabl. VIII) :

- tube en acier, pourvu de voyants en pyrex sur une des branches verticales;
- $R = 0,55 \text{ cm}$, $V_1^0 \neq V_2^0 \neq 600 \text{ cm}^3$;
- amplitude à la résonance $A_m = 4 \text{ à } 5 \text{ cm}$.

La *figure 23* donne une vue d'ensemble de l'appareillage utilisé.

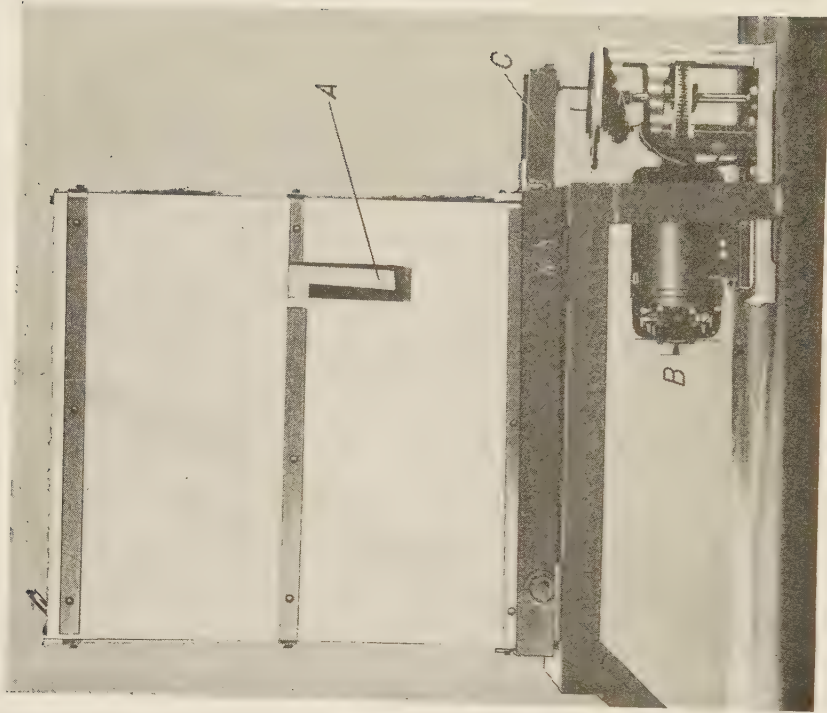
En second lieu, la substitution aux divers amortissements d'un unique terme de viscosité contribue, avec toutes les autres causes d'imprécisions que nous examinerons maintenant à l'erreur totale $\frac{d \Omega_p}{\Omega_p}$.

VI,1.2 Précision.

De la valeur Ω_p donnée par la formule (VI,7), il vient :

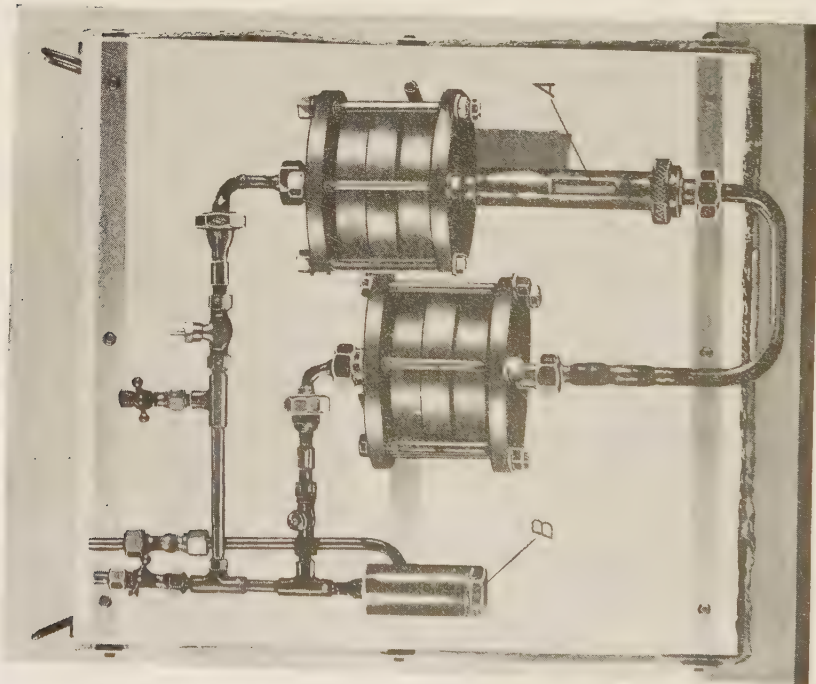
$$(VI,13) \quad \frac{d \Omega_p}{\Omega_p} = \frac{d \Omega_m}{\Omega_m} + \frac{2 \varepsilon d \varepsilon}{1 - 2 \varepsilon^2} \neq \frac{d \Omega_m}{\Omega_m} + 2 \varepsilon^2 \frac{d \varepsilon}{\varepsilon}.$$

$\frac{d \Omega_m}{\Omega_m}$ est la précision avec laquelle on repère le maximum de la courbe $A = f(\Omega_a)$.



Étude

A : Fenêtre permettant d'observer les oscillations du mercure
B : Commutatrice
C : Plate-forme animée d'un mouvement sinusoïdal horizontal



Appareil III en métal

A : voyant en pyrex
B : réservoir contenant à l'état liquide le corps qui se vaporise ensuite dans l'appareil et dont on mesure alors le γ

Fig. 23. — Appareillage utilisé dans la méthode d'oscillations forcées

A titre d'exemple, considérons la *figure 24* relative à l'heptane à 136° C, $p_0 = 75,39$ cm de Hg. La courbe C joignant les milieux des cordes horizontales coupe la courbe R, $A = f(\Omega_a)$, au maximum Ω_m . Ici :

$$\Omega_m = 7,538$$

et $\frac{d\Omega_m}{\Omega_m}$ est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-4}$.

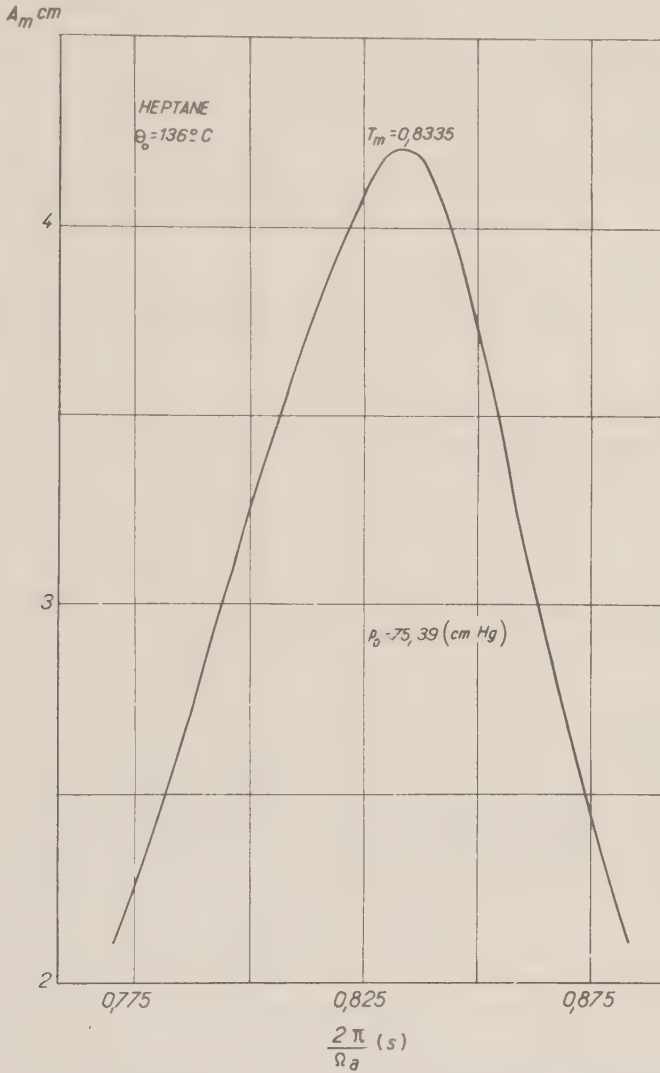


Fig. 24. — Courbe $A = f(\Omega_a)$ pour l'heptane

$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$ cumule deux erreurs : celle attenante à la détermination de la largeur de la bande passante et, surtout, celle signalée ci-dessus, due au groupement des forces dissipatives dans le terme visqueux seul. Cette dernière erreur, devant laquelle la première est négligeable, conserve toutefois un signe constant, les ε déterminés par (VI,9) étant tous systématiquement soit trop faibles, soit trop forts, aussi bien pour la mesure avec ballons ouverts qu'avec ballons fermés.

Affectant de l'indice 0 le ε relatif aux oscillations à ballons ouverts, un calcul analogue à ceux développés chapitre IV, conduit à :

$$(VI,14) \quad \frac{d [\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} = \frac{2 \left[\frac{d \Omega_m}{\Omega_m} + \frac{d \omega_m}{\omega_m} \right]}{1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_p^2}} + \left| \frac{4 \varepsilon^2 \frac{d \varepsilon}{\varepsilon} - 4 \varepsilon_0^2 \frac{d \varepsilon_0}{\varepsilon_0}}{1 - \frac{\omega_p^2}{\Omega_p^2}} \right|.$$

Pour l'heptane (*fig. 24*), on a :

$$2 \Delta \Omega_a = 1,04.$$

D'où :

$$\varepsilon = 0,040,$$

$$\Omega_p = 7,526.$$

Une figure analogue à la *figure 24*, donne, pour les oscillations à ballons ouverts :

$$\varepsilon = 0,034.$$

Or, les erreurs $\frac{d \varepsilon}{\varepsilon}$ et $\frac{d \varepsilon_0}{\varepsilon_0}$ sont pratiquement égales. Si l'on admet dès lors que :

$$\frac{d \varepsilon}{\varepsilon} \approx \frac{d \varepsilon_0}{\varepsilon_0} = 10^{-1},$$

même dans le cas défavorable de l'heptane pour lequel le ε trouvé est grand, il vient :

$$4 \varepsilon^2 \frac{d \varepsilon}{\varepsilon} - 4 \varepsilon_0^2 \frac{d \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \approx 1,8 \cdot 10^{-3} \frac{d \varepsilon}{\varepsilon},$$

$$\approx 2 \cdot 10^{-4}.$$

Avec les caractéristiques de l'appareil données plus haut et dans le cas des faibles valeurs de Γ pour $p_0 = 1$ atm. soit $\Gamma = 1,1$, il vient :

$$\frac{d [\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} \approx \frac{13}{1\,000}.$$

La précision de cette méthode d'asservissement est donc de l'ordre du 10^{-2} .

VI,1.3 L'enregistrement.

La technique utilisée est indiquée par le schéma de la *figure 25*.

La caméra d'enregistrement déroule le film continûment à une vitesse V_0 réglable de 0,5 à 1,5 cm par seconde. L'objectif met au point sur une fente f perpendiculaire au plan de la figure; l'obturateur est toujours ouvert; f est éclairée par une lampe à vapeur de mercure S. Dans le trajet du faisceau lumineux est placée l'une des branches du tube en U sur laquelle est formée l'image de S.

Les oscillations sont alors inscrites suivant une courbe qui n'est pas rigoureusement une sinusoïde du fait de la vitesse relative du film et de l'image de la fente, la vitesse absolue de cette dernière étant de la forme $V_0 + k B_a \Omega_a \sin \Omega_a t$, Ω_a pulsation imposée, B_a amplitude de déplacement de la plate-forme horizontale, k coefficient déterminé par le grandissement du système optique.

Les temps sont également enregistrés. A cet effet, la base de temps, qui est un chronomètre au 1/50 de seconde, est placée dans le plan de f parallèle au film et photographiée par la caméra grâce à un dispositif stroboscopique rudimentaire qui permet de l'illuminer. La commande de l'étincelle comprend deux interrupteurs en série : l'un commandé à main, l'autre synchronisé au moteur d'entraînement, afin que deux éclairs successifs soient séparés par un nombre entier de périodes. Ce nombre sera compté directement sur le film.

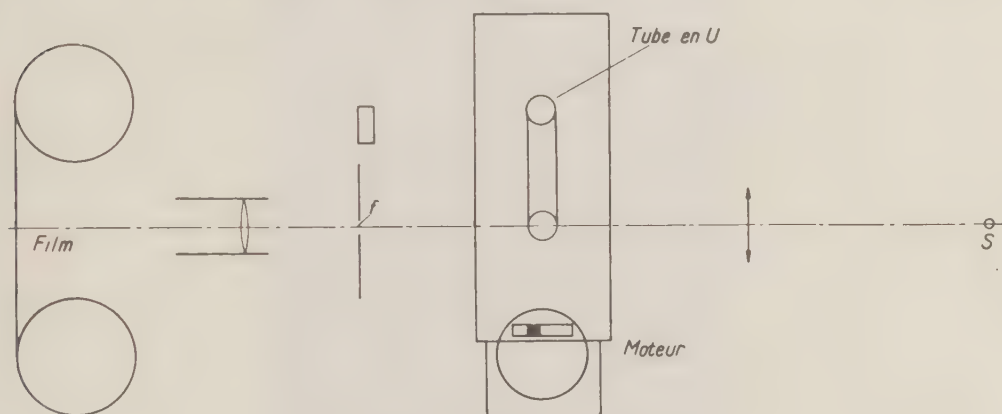


Fig. 25. — Technique d'enregistrement des oscillations forcées

Aucune difficulté particulière ne grève ces enregistrements. Cependant l'incertitude de mesure sur le temps (1/50 de seconde) nous oblige à rester sur une fréquence fixe pendant environ 3 mn. Huit à dix points étant nécessaires pour construire la courbe de résonance, l'ensemble d'une mesure dure une demi-heure, entraînant ainsi le dépouillement d'une vingtaine de mètres de film. C'est pourquoi les expériences préliminaires ont été conduites en repérant simplement le sommet du ménisque à l'aide d'un cathétomètre.

VI,1.4 L'entraînement.

La plate-forme peut être animée d'un mouvement de translation sinusoïdal à partir d'une rotation de vitesse constante, modifiable continûment au gré de l'utilisateur, stable sur la vitesse choisie à 10^{-4} près.

La transformation du mouvement de rotation en un mouvement rigoureusement sinusoïdal de fréquence sous-multiple s'obtient aisément, grâce à des trains d'engrenage et à des liaisons mécaniques classiques.

L'essentiel est donc d'obtenir une rotation Ω_a qui satisfasse les conditions ci-dessus. Signalons aussi que l'ensemble à déplacer (appareil et étuve), soit 30 à 35 kg, nous oblige à abandonner les solutions limitées à des micropuissances.

On peut songer à employer un moteur « shunt » à collecteur particulièrement soigné, alimenté par batterie d'accumulateurs à grande capacité et à palier de décharge très plat. On a également le choix entre une foule de régulateurs qui ont une

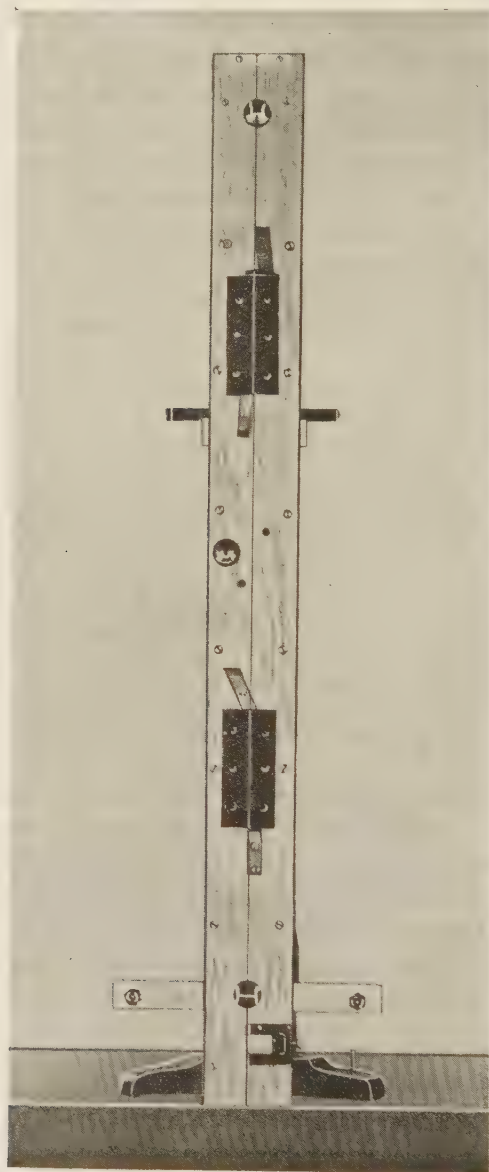


Fig. 26. — Photo de la corde vibrante sur son bâti

caractéristique commune : leur fonctionnement exige préalablement la variation de vitesse qu'on se propose justement d'éviter. Ces régulateurs atténuent donc simplement l'amplitude des variations. Quel que soit le processus envisagé, la stabilité dans les cas favorables se situe aux environs de $5 \cdot 10^{-3}$. La précision à laquelle est réalisée une vitesse prédéterminée est naturellement inférieure à ce chiffre.

Les variations de fréquence s'obtiennent en modifiant le poids tenseur. On utilisera éventuellement les harmoniques pour se placer dans la gamme désirée. L'auto-entretien ne doit pas modifier sensiblement la période du mouvement libre.

La *figure 27* propose un des schémas possibles qui donne satisfaction lorsqu'on peut se contenter des harmoniques pairs.

Un nœud de vibration est imposé au centre de la corde dont les moitiés ont des rôles bien distincts : l'une commande le système d'entretien, l'autre est entretenue; elles sont toutes deux soumises au champ magnétique d'aimants permanents. La tension induite par une vibration initiale de la première zone commande les grilles d'une double triode par l'intermédiaire d'un transformateur d'entrée. Ce dernier constitue, avec un condensateur variable en shunt, un circuit résonnant à grande bande passante qui favorise tel ou tel harmonique et déterminera ainsi le mode de vibration de la corde. La sortie se fait par un transformateur dont le primaire est fermé sur le circuit plaque; le secondaire est à deux enroulements distincts : l'un à faible impédance est fermé sur la seconde moitié de la corde, l'autre constituant la sortie proprement dite.

L'examen du schéma (*fig. 27*) montre immédiatement que l'alimentation des plaques par le point médian du primaire de sortie ne crée aucun champ dans le fer, tandis qu'un signal grille provoque dans les deux triodes des courants qui s'ajoutent dans ce même transformateur grâce à la résistance de cathode.

Les champs magnétiques dans lesquels sont placées les deux moitiés de corde sont naturellement orientés parallèlement aux arêtes des couteaux.

Pour l'application envisagée, le signal de sortie commande un amplificateur de puissance classique dont la sortie alimente une commutatrice à trois paires de pôles; le côté continu de cette dernière est uniquement utilisé pour obtenir l'accrochage. Une fois celui-ci réalisé, la vitesse du moteur synchrone est entièrement déterminée par la fréquence de la corde. Une démultiplication par couple à vis sans fin ramène un arbre lent à des vitesses de l'ordre de 1 à 2 tr/s.

Cet ensemble peut aisément être rendu indépendant de la température; la fréquence est :

$$(VI,15) \quad N = \frac{k}{2l} \sqrt{\frac{P}{\mu}},$$

P = tension supposée constante (masse dans le champ de la pesanteur);

l = longueur vibrante;

μ = masse linéaire de la corde.

Une élévation de température agit sur μ et l et l'on recherche :

$$(VI,16) \quad \frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta l}{l} + \frac{1}{2} \frac{\Delta \mu}{\mu} = 0,$$

ou, si α et β désignent respectivement les coefficients de dilatation linéaire du bâti et de la corde :

$$(VI,17) \quad 2\alpha = \beta.$$

La *figure 28* donne une vue d'ensemble de la corde vibrante et de son entretien, de l'amplificateur de puissance avec son alimentation et de la commutatrice démultipliée par engrenages mécaniques.

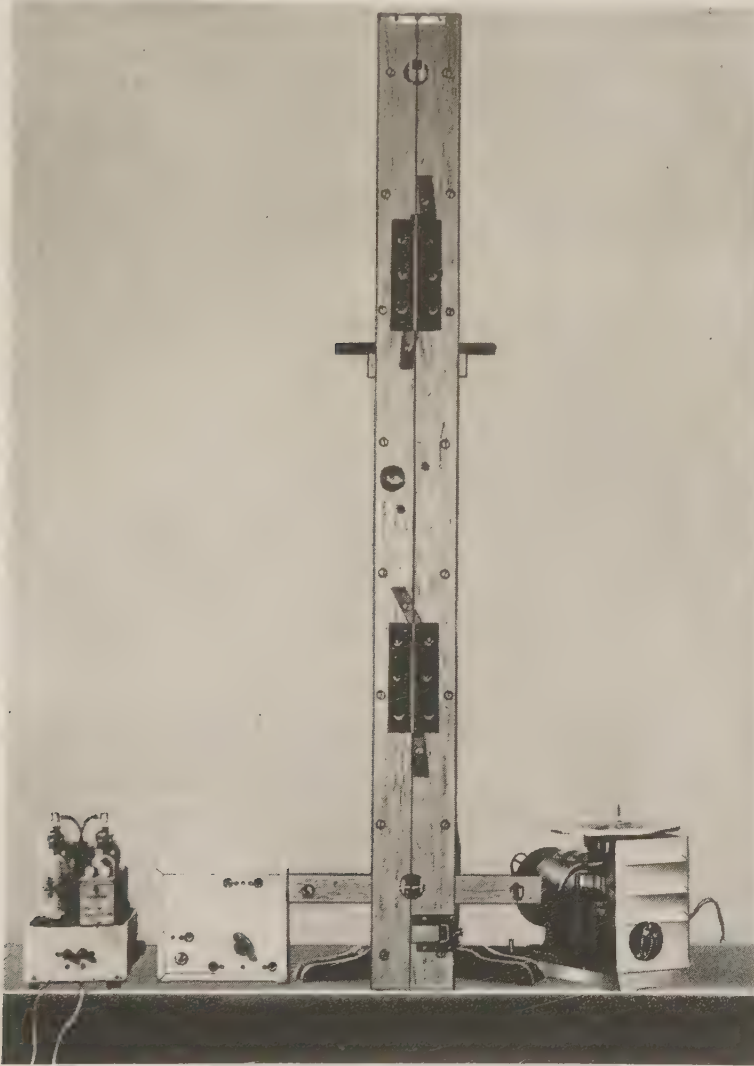


Fig. 28. — Vue d'ensemble de la corde vibrante et de son entretien, de l'amplificateur de puissance avec son alimentation et de la commutatrice

VI,2

OSCILLATEUR AUTO-ENTRETENU

L'auto-entretien que nous proposons est une application directe de la deuxième loi de LAPLACE. Sa réalisation ne doit perturber les caractéristiques de l'oscillateur libre mercure-amalgamé que de quantités négligeables ou calculables.

VI,2.1 Le principe d'entretien; ses exigences.

Une section droite de la branche horizontale est pourvue de deux électrodes rectilignes, dans le plan du tube, placées dans un champ magnétique perpendiculaire. Lors du passage du courant, chaque tube fluide élémentaire de section droite ds est soumis à des forces parallèles à l'axe de la branche (*fig. 29*). Nous appellerons ds la section droite de ce tube par opposition au tube élémentaire d'épaisseur dr . Pratiquement, on conserve constant le champ et l'on réduit à une ou deux millisecondes la durée de passage du courant. Les forces d'entretien peuvent alors être considérées comme impulsionnelles.

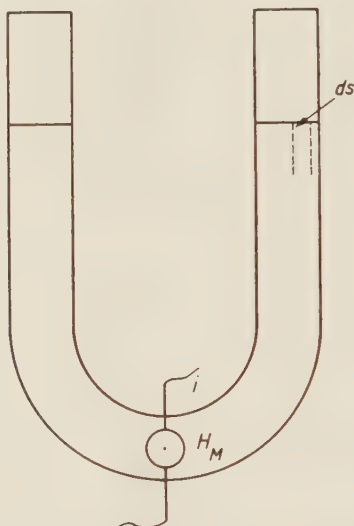


Fig. 29. — Schéma de l'appareil auto-entretenu

L'ensemble relève de la théorie des échappements; une telle étude a été faite, entre autres, par J. HAAG [59]. Nous en rappellerons les résultats principaux :

— l'impulsion motrice doit arriver au moment du passage à l'équilibre de la colonne liquide et sa durée être négligeable devant la période T ;

— l'énergie empruntée à l'oscillateur pour commander le système d'entretien doit être aussi faible que possible.

Si la dernière condition peut être considérée comme réalisée de manière très satisfaisante, les deux impulsions par période ont une durée finie et arrivent systématiquement un peu après le passage à l'équilibre de la colonne liquide. La perturbation ainsi introduite augmente la période T d'une quantité ΔT , calculable par la formule d'AIRY [59]; soit, en négligeant les termes du second ordre :

$$(VI,18) \quad \frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{2\pi\Omega_p A_m} \int_0^{r_p} p \sin \Omega_p t \, dt,$$

le mouvement du mercure étant donné par :

$$z = A_m \sin \Omega_p t$$

et Mp étant la force impulsionnelle.

Si l'on suppose Mp constant, égal à Mp_0 du temps $t_1 + 2k\pi$ au temps $t_1 + dt_1 + 2k\pi$, égale à $-Mp_0$ du temps $t_1 + (2k+1)\pi$ à $t_1 + dt_1 + (2k+1)\pi$ et nulle le reste du temps, on trouve :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{p_0}{\pi \Omega_p^2 A_m} [\cos \Omega_p (t_1 + dt_1) - \cos \Omega_p t_1] \neq \frac{p_0 dt_1 \sin \Omega_p t_1}{\pi \Omega_p^2 A_m}.$$

Par ailleurs, au cours d'une période, l'énergie fournie par la force impulsionnelle est égale à l'énergie dissipée. Si cette dernière peut être supposée uniquement visqueuse, c'est-à-dire égale à $\Delta \mathfrak{E}_v$ (IV,31), on a :

$$2 Mp_0 A_m [\sin \Omega_p (t_1 + dt_1) - \sin \Omega_p t_1] = 2\pi \frac{\lambda_v}{\Omega_p} MA_m^2 \Omega_p^2,$$

et, enfin, t_1 étant petit :

$$p_0 dt_1 = \pi \frac{\lambda_v}{\Omega_p} A_m \Omega_p.$$

D'où :

$$(VI,19) \quad \frac{\Delta T}{T} = \frac{\lambda_v}{\Omega_p} \sin \Omega_p t_1 = \frac{\lambda_v}{\Omega_p} \frac{z_1}{A_m}.$$

z_1 est la cote atteinte par le sommet du ménisque à l'instant t_1 où commence l'impulsion.

Nous utiliserons dans la troisième partie de ce travail la formule (VI,19) pour corriger les périodes T obtenues par la méthode d'auto-entretien, si $\frac{\Delta T}{T}$ se révèle supérieur à 10^{-4} .

Une seconde difficulté réside en ce que toute cette étude s'applique à un oscillateur unique parfaitement défini. Dans notre cas particulier, chaque tube élémentaire ds constitue un oscillateur qui a ses caractéristiques propres. Nous avons montré, dans le chapitre IV, qu'on pouvait adopter une période T pour l'ensemble de ces oscillateurs couplés entre eux, sous certaines conditions (voir p. 81). Celles-ci étant toujours réalisées, les caractéristiques de la colonne auto-entretenu seront les mêmes que celles de la colonne libre quant à la période et à l'énergie dissipée par frottement visqueux ou capillaire, à condition que les impulsions ne modifient pas le profil de vitesse. C'est ce qui sera réalisé, si, admettant un déplacement à couche limite laminaire, l'impulsion communiquée à chaque tube ds une vitesse qui, comme les forces de rappel elles-mêmes, devra être indépendante de sa position. En fait, on peut heureusement tolérer ne réaliser que de façon approximative cette condition impossible à atteindre en toute rigueur dans la pratique. En effet, la théorie de l'oscillateur libre admet, elle aussi, que les masses des tubes ds sont indépendantes de la position de ces derniers. C'est négliger l'influence des coudes et cette omission n'empêche pas l'obtention de résultats satisfaisants dans les conditions d'expérience (voir p. 81). Or, rappelons que les variations maxima entre les longueurs des différents tubes ds sont, en fait, égales à $2\pi R$ et qu'il en résulte des variations relatives de 10 % entre les périodes des filets fluides extrêmes, supposés désolidarisés les uns des autres. Dans le cas des oscillations auto-entretenu, c'est ce même ordre de grandeur que nous nous imposerons de respecter dans la répartition des quantités de mouvement délivrées par l'impulsion de courant.

Si les électrodes sont logées sur une partie aussi longue que possible de la branche horizontale et si la répartition du champ est la même en chaque section droite, nous pouvons nous limiter à un problème plan. On a choisi comme électrodes des fractions de surface cylindrique, de rayon R , correspondant chacune à un angle de 30° (voir *fig. 30*). Le champ croît linéairement vers le bas de telle sorte que :

$$\frac{\text{max. de } H_M}{\text{min. de } H_M} = \frac{L + \pi R}{L - \pi R}.$$

Dans ces conditions, on communique la même vitesse aux filets fluides supérieurs et inférieurs de longueurs respectives $L - \pi R$ et $L + \pi R$. On tend à supprimer ainsi l'effet des coudes qu'on remplace, il est vrai, par des perturbations dans le plan perpendiculaire à l'U, l'intensité qui traverse les différents tubes ds situés sur une même ligne horizontale n'étant pas la même malgré la forme des électrodes. Les

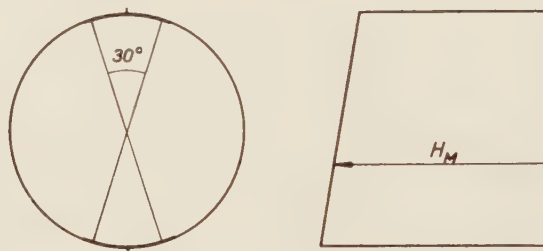


Fig. 30. — Schéma des électrodes et du champ magnétique pour l'appareil auto-entretenu

quantités de mouvement communiquées par impulsion varient de ce fait de $\pm 7\%$ environ. L'insensibilité de la période T à ces diverses dispositions est toujours vérifiée expérimentalement.

VI.2.2 La réalisation.

La commande des impulsions est faite à partir de deux cellules photoélectriques recevant chacune, issu de deux lampes identiques, un faisceau lumineux qui traverse au préalable une branche verticale de l'U (*fig. 31*). On règle le dispositif afin qu'à l'équilibre le mercure intercepte une partie de chaque faisceau et que les deux cellules reçoivent alors le même flux lumineux. Par le montage de la *figure 32*, un déséquilibre de flux, causé, par exemple, par une oscillation initiale du mercure, provoque, par l'intermédiaire d'une double triode d'amplification, le fonctionnement d'un relais télégraphique polarisé de très faible inertie, dont on a seulement représenté les enroulements dans le circuit plaque (*fig. 32*).

Ce relais se comporte en écrêteur de tension de l'amplificateur et fonctionne lorsque le sommet des ménisques a dépassé la position d'équilibre d'une quantité fixe z_1 (*fig. 33*). Les contacts du relais commandent les grilles de deux thyatronns qui ferment le circuit du mercure sur des batteries de condensateurs préalablement chargés

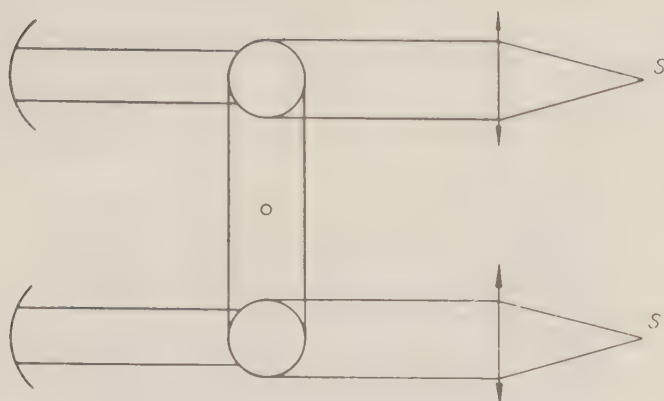


Fig. 31. — Schéma du faisceau lumineux (oscillations auto-entretenues)

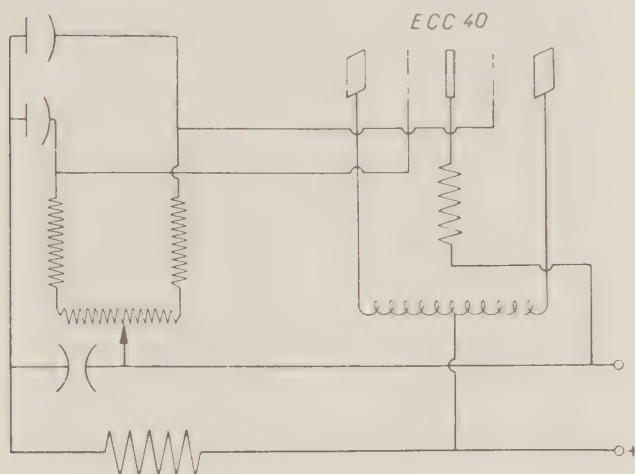


Fig. 32. — Schéma du montage des cellules photo-électriques (oscillations auto-entretenues)

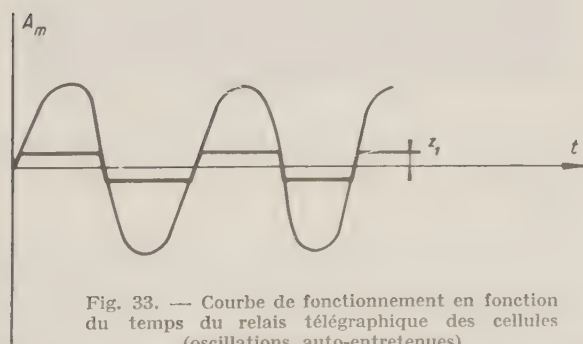


Fig. 33. — Courbe de fonctionnement en fonction du temps du relais télégraphique des cellules (oscillations auto-entretenues)

à travers des résistances jusqu'à 160 V. La constante de temps du circuit de charge est de l'ordre du $1/50$ de seconde et le passage du courant de la tension de charge à la tension d'extinction, voisine de 16 V, dure 10^{-3} seconde (fig. 34).

On réalise ainsi une commande par « tout ou rien » plus indiquée dans notre cas particulier où le maniement de courants sinusoïdaux à des fréquences de 1 à 2 Hz n'aurait rien de très commode.

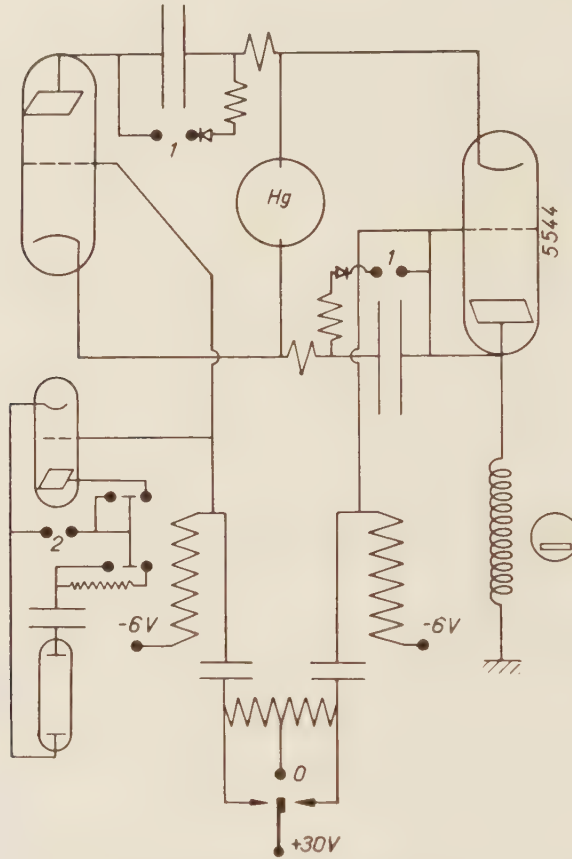


Fig. 34. — Schéma du montage des thyatron (oscillations auto-entretenues)

Deux dispositifs de réglage sont prévus afin que l'on puisse remplir à tout moment les conditions déjà rappelées ci-dessus (p. 118) et que la théorie des échappements doubles montre nécessaires :

a) les deux impulsions doivent être égales. S'il en est ainsi, un fluxmètre, branché en shunt sur les électrodes du tube en U, prend une position moyenne fixe;

b) un micromoteur à double sens de rotation est alimenté en permanence; son renversement de marche étant commandé par le relais polarisé, il conserve la même position moyenne si les deux impulsions arrivent à des intervalles de temps égaux.

Ces deux réglages sont obtenus de la manière suivante :

— deux rhéostats R_1 et R_2 sont placés en série chacun sur l'alimentation d'une des batteries de condensateurs d'impulsion. On règle ainsi la quantité d'énergie emmagasinée par chaque batterie pendant une demi-période et, par conséquent, l'égalité des impulsions;

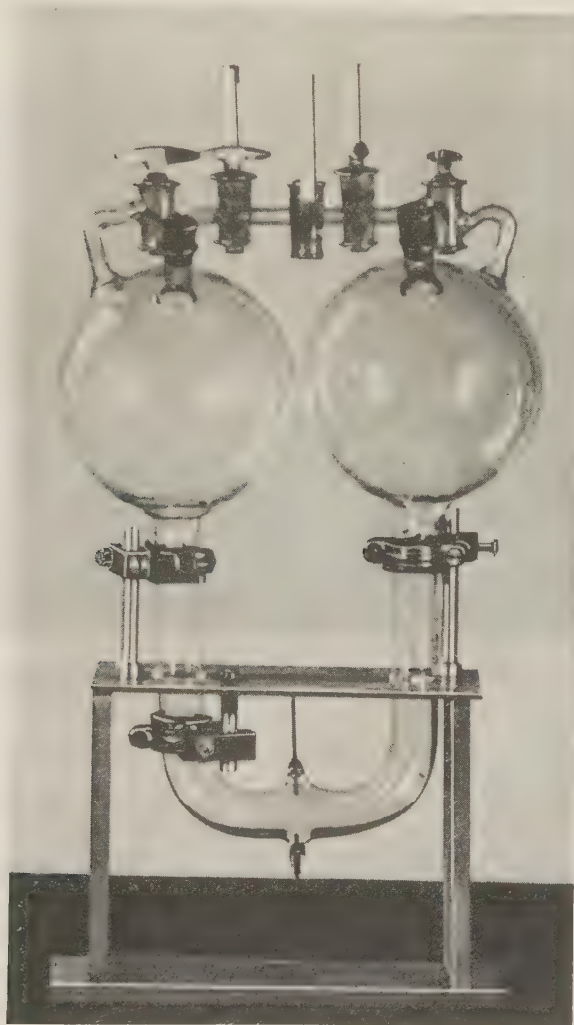


Fig. 35. — Appareil en pyrex
utilisé dans la méthode d'oscillations auto-entretenues

— deux autres rhéostats règlent l'intensité des sources lumineuses S_1 et S_2 , donc le flux lumineux reçu par les deux cellules; mais ce dernier dépend également d'un déplacement symétrique par rapport au plan horizontal d'équilibre des sommets des ménisques. Les deux effets sont équivalents quant à la commande du montage qui délivre les impulsions. On peut ainsi attribuer à l'oscillateur liquide une position quelconque comme position d'équilibre relativement aux cellules et contrôler par le

micromoteur que les impulsions paires et impaires découpent le temps en intervalles égaux.

Le dispositif est complété par un comptage des oscillations. Un stroborama, identique à celui décrit paragraphe VI,1.3, commandé par un thyatron auxiliaire et un interrupteur manuel, synchronisé avec l'échappement principal, permet d'illuminer compteur et base de temps (chronographe au 1/50 de seconde) qui sont alors enregistrés par voie photographique (*fig. 34*).

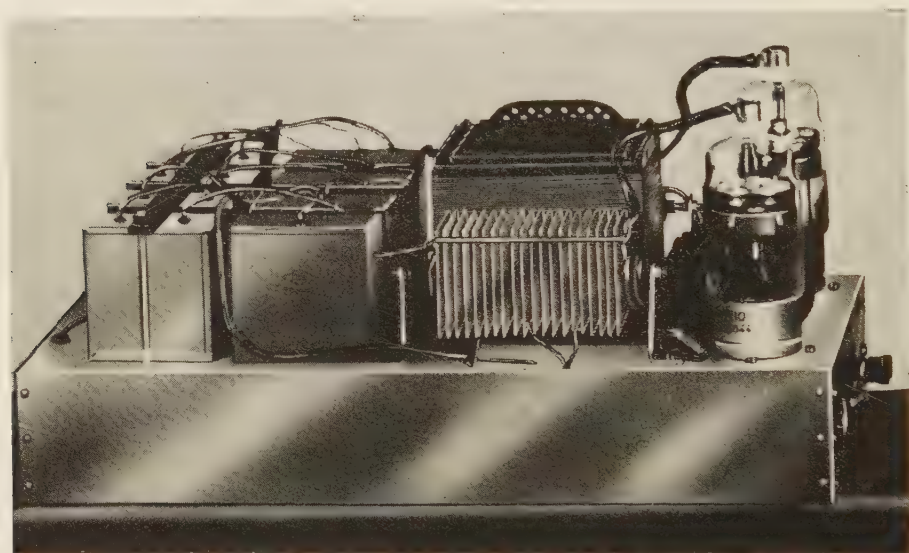


Fig. 36. — Vue d'ensemble du montage de commande par thyatrons

La *figure 35* représente l'un des appareils en verre utilisés.

La *figure 36* donne une vue d'ensemble du montage de commande par thyatrons.

Les caractéristiques des appareils équipés de ce dispositif d'auto-entretien sont celles décrites tableau VIII, le liquide employé, l'amalgame aluminium-mercure. La période des oscillations auto-entretenues se relie alors à la période T du mouvement libre par un seul terme correctif dont la formule d'Airy permet de calculer la valeur avec une erreur absolue très inférieure à $10^{-4} T$. Comme T ne différerait elle-même de T_p que de quantités déjà reconnues négligeables, chapitre IV, c'est finalement la précision de mesure de la période auto-entretenue, soit environ 10^{-4} , qui limite la précision sur χ_s à 1/1 000, avec les appareils employés.

CONCLUSION DE LA DEUXIÈME PARTIE

Nous avons déjà, dans la première partie, reconnu l'intérêt du principe qui consiste à traiter les variations de pression développées au sein d'un gaz, lors d'une évolution isentropique, comme des forces de rappel qui modifient la période d'un oscillateur. Cet excellent principe, un des plus anciens qui aient été proposés pour la mesure de Z_s , n'avait donné lieu qu'à des réalisations très étroitement inspirées de celle d'ASSMANN (1852) et donc très en deçà des possibilités actuelles; des principes tout aussi anciens, bénéficiaient au contraire des progrès techniques, malgré un fondement théorique plus discutable; nous songeons ici à la liaison entre Z_s et la vitesse de propagation des ondes sonores, puis ultra-sonores quand on a su produire ces dernières. Récemment, l'apparition de difficultés relatives à l'excitabilité des différents degrés de liberté intramoléculaires par des perturbations à fréquence élevée, a fait ressortir les possibilités et l'intérêt des mesures où des compressions et détente sont imposées au gaz par des oscillateurs mécaniques de basse fréquence. Mais le chemin à parcourir depuis la réalisation d'ASSMANN est comparable à celui qui, partant des mesures de vitesse du son par REGNAULT et KUNDT (1868), aboutit aujourd'hui à déterminer la célérité d'ondes ultra-sonores de 500 ou 1 000 kHz, à 10 cm/s près.

Il faut d'abord fixer les caractéristiques géométriques de l'appareil, dans le but d'éliminer les causes de perturbation dont l'influence est impossible à calculer ou même à apprécier, quitte à accentuer les causes seulement gênantes.

Par ailleurs, les caractéristiques mécaniques de l'oscillateur doivent satisfaire des conditions très rigoureuses. Propre à toutes les mesures de Z_s , est en effet la disproportion entre la précision à exiger de la mesure du paramètre utilisé et celle obtenue sur le résultat. Rappelons qu'une unité sur la troisième décimale de Γ pour l'air, correspond environ à 10 cm/s sur une célérité d'ondes sonores ou, sur la période d'un oscillateur, à 1/10 000 de cette dernière.

Nous avons traité, dans cette seconde partie, ces deux aspects du problème :

α) de beaucoup le plus délicat, le premier correspond, en fait, à la rigueur avec laquelle la formule utilisée représente les évolutions produites effectivement au cours des expériences, quelle que soit la méthode choisie. Nous avons préféré ici éliminer, d'une manière qu'on peut estimer complète, les défauts pour lesquels aucune correction ne semble possible : telles sont les excitations incomplètes de degrés de vibration intramoléculaires à fréquence propre faible devant la fréquence d'évolution imposée, ou les manques de réversibilité. En contrepartie, on a dû tolérer des fuites de chaleur par les parois. Mais le calcul de ces dernières se fait par des processus classiques, qu'on peut développer jusqu'à l'application numérique si l'on connaît le coefficient de conductibilité

des gaz étudiés. Les corrections ainsi établies peuvent même se vérifier expérimentalement sur l'hydrogène, par exemple, que son pouvoir conducteur exceptionnellement élevé rend très sensible à un défaut d'adiabaticité éventuel;

β) les sujétions d'ordre thermodynamique étant éliminées ou réduites par le calcul des corrections, on se trouve soumis aux contingences de réalisation. En particulier, un oscillateur dont on prétend définir la période à mieux que 10^{-4} près et pour lequel on puisse parler, à cette approximation, d'isochronisme et d'harmonicité, ressort déjà de la chronométrie. Une étude complète de l'oscillateur qu'on se proposait d'employer [55] nous a montré, dans le cas du « pendule liquide », que le choix du fluide se heurtait à deux espèces de difficultés :

— les liquides mouillant le verre (liquides organiques, solutions aqueuses, etc.) ont une viscosité cinématique excessive;

— ceux qui conviendraient à ce point de vue (mercure et autres métaux fondus) présentent aux surfaces de séparation verre-liquide-gaz, des phénomènes d'hystérésis capillaire qui détruisent l'isochronisme par l'apparition de forces non linéaires.

La solution adoptée est d'utiliser cependant le mercure en réduisant l'hystérésis par des procédés expérimentaux (emploi d'un amalgame mercure-aluminium) et en calculant les perturbations résiduelles sur la période propre en fonction de l'amplitude. Cette dernière correction n'est cependant applicable qu'à des régimes oscillatoires stationnaires; si l'on exclut les déterminations sur la durée d'une seule pseudo-période, ce qui serait irrecevable sur le plan de la précision expérimentale, force nous est de pourvoir l'oscillateur d'un système d'entretien qui compense l'énergie dissipée par les différents frottements.

Deux méthodes d'entretien ont été mises au point :

— s'inspirant d'une solution préconisée par PARODI, on asservit l'oscillateur à un mouvement forcé de période connue avec précision et l'on construit point par point la courbe de résonance; en fait, les choses sont un peu plus complexes : l'asservissement du pendule se fait par inertie et le terme d'entretien dans l'équation du mouvement est proportionnel au carré de la fréquence d'asservissement. On n'obtient donc pas la courbe de résonance classique. De plus, les conditions aux limites pour l'écoulement du liquide, par rapport à des axes absolus, ne sont pas identiques pour la branche horizontale et pour les branches verticales. Nous n'avons pas pu calculer le potentiel des vitesses et, en conséquence, l'énergie dépensée par frottement visqueux seul est inconnue; on est réduit à mesurer expérimentalement l'amortissement global, partiellement dû à l'hystérésis capillaire, et à en rendre compte, dans l'équation du mouvement, par un terme visqueux fictif, équivalent quant à l'amortissement, mais non pas quant à la période. C'est un inconvénient du même ordre que présente une des rares réalisations modernes du principe où l'oscillateur à piston est amorti par des frottements solides et visqueux dont les parts respectives sont incalculables (CLARK et KATZ);

— une autre possibilité, qui ne semble pas avoir été exploitée jusqu'ici, est d'auto-entretenir le mouvement du fluide dans la colonne en U. La commande, dans nos montages, est assurée au moyen d'occultations de cellules photoélectriques par le

mercure lui-même. L'énergie motrice est délivrée sous forme d'impulsions. On est ainsi dans les meilleures conditions pour conserver les caractéristiques de l'oscillateur libre et pour calculer, par les procédés classiques en chronométrie, les faibles perturbations dues à l'entretien.

La troisième partie du travail sera consacrée à l'exposé et à la discussion des résultats obtenus à l'aide d'un pendule liquide dont les oscillations sont soit asservies, soit auto-entretenues.

TROISIÈME PARTIE

RÉSULTATS

CHAPITRE VII

MÉTHODE D'ASSERVISSEMENT RÉSULTATS OBTENUS POUR LE BENZÈNE, L'HEXANE ET L'HEPTANE A L'ÉTAT DE VAPEUR

VII,1

DÉTERMINATION DES PULSATIONS ω_p ET Ω_p

Au moyen de l'oscillateur asservi décrit chapitre VI, nous avons tracé les courbes donnant A en fonction de Ω_a dans les cas suivants :

- la colonne oscille à l'air libre;
- les ballons contiennent successivement de l'air sec débarrassé de gaz carbonique, puis, à l'état de vapeur, du benzène cristallisable, de l'hexane normal, pur à 99 % en molécules, de l'heptane normal, à la même pureté.

L'hydrocarbure choisi étant introduit liquide dans l'appareil, on fait le vide dans les ballons qui se remplissent de vapeur saturante. On place alors l'appareil dans l'étuve, portée à une température voisine de 130° C, constante à $\pm 0,5^\circ$ près pour une expérience; le liquide se vaporise et l'on évacue la vapeur en excès jusqu'à obtenir l'égalité avec la pression atmosphérique du moment.

Les courbes $A = f(\Omega_a)$ sont semblables à celles de la *figure 24*, chapitre VI; les valeurs de ε sont calculées à l'aide de la formule (VI,9). L'influence des termes non linéaires en p et de la tension de vapeur du mercure est négligeable (voir chap. IV).

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau X.

La pression p_0 est exprimée en cm de Hg, la température de ce dernier étant ramenée à 20° C; le coefficient de dilatation cubique λ est alors égal à $1,187 \cdot 10^{-4}$.

TABLEAU X

CORPS	Θ_c en °K	p_c en atm.	Θ_s en °C	p_s en cm de Hg à 20° C	p_r	Θ_r	Ω_m	ε	Ω_p
Air libre			122	76,00			7,208	0,034	7,200
Air M. mol = 28,96	133	39	126,5	76,10	0,0257	3,004	7,679	0,035	7,670
Benzène M. mol = 78,048	561,6	47,7	128	75,36	0,0208	0,714	7,566	0,041	7,554
Hexane M. mol = 86,112	507,9	29,5	133	75,90	0,0339	0,799	7,561	0,036	7,551
Heptane M. mol = 100,128	540,0	26,8	136	75,39	0,0370	0,757	7,552	0,040	7,540

VII,2

CALCUL DE χ_Θ

Avant de passer au calcul de $\frac{1}{\chi_s}$, nous donnons dans le tableau XI les valeurs, dans les conditions de chacune de nos expériences, de χ_Θ et de $C_p - C_v$, déduites des équations d'état théoriques de BERTHELOT et de ROCARD (chap. II), d'une part parce que ces quantités interviennent dans la correction de non adiabaticité $\Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$, d'autre part parce que χ_Θ est tout aussi indispensable que χ_s au calcul de γ .

TABLEAU XI

CORPS	$\frac{C_p - C_v - R}{R p_r}$ (fig. 6) (chap. II)		$C_p - C_v$ en cal/mol.g/ degré		$\frac{\chi_\Theta - \frac{1}{p}}{\frac{1}{p} p_r} = \frac{\gamma - \Gamma}{\Gamma p_r}$ (fig. 7) (chap. II)		χ_Θ en cm ⁻¹ de Hg à 20° C		$\frac{\chi_{\Theta_{R.}} - \chi_{\Theta_{B.}}}{\chi_{\Theta_{R.}} + \chi_{\Theta_{B.}}}$ $= \frac{d\chi_\Theta}{\chi_\Theta}$
	BER.	ROC.	BER.	ROC.	BER.	ROC.	BER.	ROC.	
Air					— 0,0078	— 0,0055	0,01314	0,01314	< 10 ⁻⁴
Benzène .	4,6	12,3	2,18	2,50	1,065	2,19	0,01356	0,01387	1,1 . 10 ⁻²
Hexane . .	3,32	7,97	2,21	2,52	0,74	1,43	0,01351	0,01381	1,1 . 10 ⁻²
Heptane .	3,87	9,87	2,27	2,71	0,88	1,75	0,01370	0,01412	1,5 . 10 ⁻²

Conformément aux indications du chapitre II, la dernière colonne donne l'erreur relative que l'on commet sur χ_Θ en adoptant comme valeur de ce paramètre la moyenne arithmétique des valeurs déduites des équations de BERTHELOT et de ROCARD. Nous avons vu qu'en adoptant d'autres relations d'état, l'erreur $\frac{d\chi_\Theta}{\chi_\Theta}$ risquait d'être encore plus élevée, à moins de disposer d'une relation, ou d'un réseau de courbes, ayant fait ses preuves et spécifique du corps considéré; ce n'est pas le cas pour les hydrocarbures étudiés.

VII,3

CALCUL DE χ_s ET DE γ

Considérant la méthode comme relative, nous prenons l'air comme gaz étalon. $\left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ est donc donné par la formule (IV,15), dans laquelle, pour chaque hydrocarbure ω_p et Ω_{pe} doivent être rapportés à la température de mesure de Ω_p . Comme la précision prévue pour χ_s est de l'ordre du 1/100 (voir § VI,1.2), on peut négliger le coefficient de dilatation du fer de l'ordre de 10^{-5} devant celui λ du mercure, $\lambda = 1,187 \cdot 10^{-4}$. Pour une variation $\Delta \Theta$ de température, on a en première approximation :

$$\frac{\Delta \omega_p}{\omega_p} = -\frac{1}{2} \lambda \Delta \Theta;$$

$$\frac{\Delta \left[\frac{\Omega_{pe}^2}{\omega_p^2} - 1 \right] [\chi_s]_{ae}}{\left[\frac{\Omega_{pe}^2}{\omega_p^2} - 1 \right] [\chi_s]_{ae}} = \left[1 + \frac{\pi R^2 g}{\omega_p^2 V_0} \right] \lambda \Delta \Theta.$$

Quant à $[\chi_s]_{ae}$, on le détermine à partir de la valeur connue de γ pour l'air à la pression atmosphérique et à 126,5° C; en effet, les données spectroscopiques, ainsi que les déterminations thermodynamiques, s'accordent pour donner :

$$\gamma = 1,396 \quad \text{à } 1/1\,000 \text{ près.}$$

D'après la valeur de χ_Θ , commune pour les deux équations (tabl. XI), on déduit que pour $\Theta_0 = 126,5^\circ \text{ C}$ et $p_0 = 76,10 \text{ cm de Hg}$ à 20° C :

$$\frac{1}{\chi_s} = 106,2 \text{ cm de Hg à } 20^\circ \text{ C,}$$

ou :

$$\frac{1}{\gamma_s} = 1,411 \cdot 10^6 \text{ baryes.}$$

Le calcul de la correction de non-adiabaticité montre (voir plus loin tabl. XIII) que :

$$\Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_{ae} = 2,9 \text{ cm de Hg à } 20^\circ \text{ C,}$$

d'où :

$$\left[\frac{1}{\chi_s} \right]_{ae} = 103,3 \text{ cm de Hg à } 20^\circ \text{ C.}$$

Le tableau XII donne les valeurs de ω_p et de $\left[\frac{\Omega_{pe}^2}{\omega_p^2} - 1 \right] [\chi_s]_{ae}$ pour les différentes températures d'expérience. Les caractéristiques de l'appareil 3 utilisé (tabl. VIII, chap. IV), $R \neq 0,55 \text{ cm}$, $V_0 \neq 600 \text{ cm}^3$ conduisent à :

$$\frac{\pi R^2 g}{\omega_p^2 V_0} \neq 0,03.$$

TABLEAU XII

TEMPÉRATURES EN °C	122°	126,5°	128°	133°	136°
$\Delta \omega_p$	0	$3 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
ω_p	7,200	7,197	7,196	7,193	7,191
$\Delta \left[\frac{\Omega_{pe}^2}{\omega_p^2} - 1 \right] [\chi_s]_{ae}$		0	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$12,1 \cdot 10^{-4}$	$17,7 \cdot 10^{-4}$
$\left[\frac{\Omega_{pe}^2}{\omega_p^2} - 1 \right] [\chi_s]_{ae}$		0,0013135	0,001314	0,001315	0,001316

La formule (IV,15) permet alors le calcul de $\left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ et de $\chi_\Theta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ pour le benzène, l'hexane et l'heptane (tabl. XIII), les χ_Θ étant ceux du tableau XI.

TABLEAU XIII

CORPS	$\left[\frac{\Omega_{pe}^2}{\omega_p^2} - 1 \right] [\chi_s]_{ae}$ en cm ⁻¹ de Hg à 20° C	$\frac{\Omega_{pe}^2}{\omega_p^2} - 1$	$\left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ en cm de Hg à 20° C	$\chi_\Theta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$	
				BERTHELOT	ROCARD
Benzène	0,001314	0,1019	77,55	1,052	1,076
Hexane	0,001315	0,1020	77,57	1,048	1,071
Heptane	0,001316	0,0994	75,50	1,034	1,066

$\chi_\Theta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ est une valeur approchée de γ .

$C_p - C_v$ étant par ailleurs fourni par le tableau XI, on peut calculer une valeur approximative de c_v pour effectuer le calcul de $\Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ par la formule (V,46 bis). Selon l'ordre de grandeur de ce dernier, on pourra, comme c'est le cas pour les hydrocarbures considérés, se contenter de cette première valeur $\Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ ou bien effectuer une deuxième approximation.

Le deuxième et le troisième terme de l'expression (V,46 bis) donnant la correction de non-adiabaticité sont négligeables dans le cadre de nos expériences. En effet on a :

$$\frac{9}{8} (\gamma - 1)^2 (\pi R^2)^2 \left[1 - \frac{1}{b R_s} \right]^2 \leq 3 \cdot 10^{-5},$$

$$\frac{MV_0}{b^2 R_s^2 \Omega_p^2 \chi_\Theta} \leq 3 \cdot 10^{-5},$$

$$\chi_\Theta \varepsilon_\Theta p_0 \beta_v \neq 10^{-8}.$$

Le tableau XIV résume les résultats obtenus pour $\Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$.

TABLEAU XIV

CORPS	c_p en cal/g/degre		ρ_g g/cm ³ à Θ_0 °C	k en cal. par cm, s, degre	b en cm ⁻¹		$\frac{3}{2} \frac{\gamma - 1}{b R_s}$	
	BER.	ROC.			BER.	ROC.	BERTHELOT	ROCARD
Air	0,172	0,172	$0,88 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	3,00	3,00	0,036	0,036
Benzène	0,54	0,42	$2,37 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	10,04	8,86	0,0014	0,0023
Hexane	0,54	0,41	$2,58 \cdot 10^{-3}$	» »	10,30	9,14	0,0013	0,0021
Heptane	0,67	0,41	$2,98 \cdot 10^{-3}$	» »	12,53	9,80	0,0007	0,0018

CORPS	A_m en cm	$(\gamma - 1) \pi R^2 A_m$ V_0		$\gamma \Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$		$\Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ en cm de Hg à 20° C	
		BERTHELOT	ROCARD	BERTHELOT	ROCARD	BERTHELOT	ROCARD
Air	3,8	0,002	0,002	0,038	0,038	2,9	2,9
Benzène	4,1	$3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,003	0,14	0,22
Hexane	4,45	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	0,002	0,003	0,13	0,20
Heptane	4,2	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,002	0,08	0,17

Les valeurs de $\frac{1}{\chi_s}$ et de γ peuvent être maintenant calculées, ainsi que les erreurs absolues $d \frac{1}{\chi_s}$ et $d \gamma$ (tabl. XV). L'erreur $d \frac{1}{\chi_s}$ provient uniquement de l'erreur $d \Omega_p$ sur Ω_p , que nous avons examinée chapitre VI, et l'on a :

$$\left| d \frac{1}{\chi_s} \right| = \frac{1}{100},$$

l'influence du choix de l'équation d'état sur la correction d'adiabaticité $\Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ étant négligeable devant celle du terme $d \Omega_p$ sur $[\chi_s]_a$. L'erreur sur γ cumule deux erreurs,

TABLEAU XV

	$\frac{1}{\chi_s}$ en cm de Hg à 20° C (1)	γ		γ moyen	$d \frac{1}{\chi_s}$	$d \gamma$
		BERTHELOT	ROCARD			
Air étalon	106,2	1,396	1,396	1,396	0,1	0,001
Benzène	77,8	1,054	1,079	1,07	0,8	0,025
Hexane	77,7	1,050	1,074	1,06	0,8	0,025
Heptane	75,6	1,035	1,068	1,05	0,8	0,03

(1) Les nombres de cette colonne sont à multiplier par $1,3289 \cdot 10^4$ pour obtenir $\frac{1}{\chi_s}$ en baryes.

celle sur χ_s et celle sur χ_Θ (tabl. XI). En adoptant, pour calculer γ , la moyenne des valeurs de χ_Θ obtenues à partir des équations de ROCARD et de BERTHELOT, on peut considérer que :

$$\frac{d\gamma}{\gamma} = \frac{d\chi_s}{\chi_s} + \frac{\chi_{\Theta \text{ Roc.}} - \chi_{\Theta \text{ Berth.}}}{\chi_{\Theta \text{ Roc.}} + \chi_{\Theta \text{ Berth.}}}$$

VII.4

COMPARAISON AVEC D'AUTRES RÉSULTATS

Il serait intéressant de pouvoir comparer les valeurs de $\frac{1}{\chi_s}$ ci-dessus avec celles d'autres auteurs. Malheureusement, nous n'avons pu en trouver dans la bibliographie. Nos comparaisons porteront donc sur γ et nous indiquerons les valeurs de ce paramètre déduites des données spectroscopiques [I], des mesures de JATKAR [60] et des calculs de LEDUC [21] à la liquéfaction.

x) Les données spectroscopiques [I] fournissent les valeurs de C_{p_0} à la pression 0 et à la température de nos expériences (tableau X); les coefficients $\frac{[\Delta C_p]_0^p}{p_r}$ déduits des équations de BERTHELOT et de ROCARD sont donnés par la courbe 5, chapitre II, et les différences $C_p - C_v$ sont déjà indiquées (tabl. XI). On calcule C_p , C_v , et γ aux différentes pressions voisines de 1 atmosphère.

Les résultats sont résumés dans le tableau XVI.

TABLEAU XVI

CORPS	C_{p_0} spectr.	$\frac{[\Delta C_p]_0^p}{p_r}$		$[\Delta C_p]_0^p$	
		BERTHELOT	ROCARD	BERTHELOT	ROCARD
Benzène	26,80	13,7	52	0,28	1,08
Hexane	44,55	9,86	31,6	0,33	1,07
Heptane	52,07	11,4	40,6	0,42	1,50

CORPS	C_p en cal/mol. g/degé		C_p en cal/mol. g/degé		γ	
	BERTHELOT	ROCARD	BERTHELOT	ROCARD	BERTHELOT	ROCARD
Benzène	27,08	27,88	24,91	25,38	1,087	1,098
Hexane	44,88	45,65	42,67	43,13	1,052	1,058
Heptane	52,49	53,57	50,22	50,86	1,045	1,053

*) JATKAR [60] a mesuré pour $p_0 = 1$ atmosphère et $\Theta_0 = 134^\circ \text{C}$, conditions voisines de celles de nos expériences, la vitesse U d'ondes ultra-sonores et en a déduit γ (III.15), en particulier pour le benzène et l'hexane. Nous ignorons la relation d'état qu'il

a employée. Mais les calculs effectués à partir des équations simplifiées du type ROCARD, BERTHELOT, montrent que :

$$\frac{\chi_{\Theta}}{p} = \frac{M}{R\Theta} = 2 \frac{\chi_{\Theta}}{p} = \frac{1}{p}$$

$(\chi_{\Theta} - \frac{1}{p}) / \frac{1}{p} = \frac{\gamma - \Gamma}{\Gamma}$ étant donné par la courbe 7, chapitre II, on calcule χ_{Θ} d'après les équations de BERTHELOT et de ROCARD et l'on déduit de χ_{Θ} donné par JATKAR des valeurs de γ qui diffèrent notablement de celles données par cet auteur.

Le tableau XVII indique, à côté des γ trouvés par nous-mêmes, les γ ainsi déduits des mesures de χ_{Θ} en employant trois relations d'état différentes, celle non indiquée utilisée par JATKAR, celle de BERTHELOT et celle de ROCARD. Figurent aussi dans ce même tableau, pour comparaison, les valeurs de γ déduites des données spectroscopiques (tabl. XVI).

TABLEAU XVII

CORPS	γ par nous-mêmes χ_{Θ} étant calculé par		γ à 134°C, p = 1 atm. dédit des mesures de JATKAR			γ dédit des données spectroscopiques	
	BERTHELOT	ROCARD	JATKAR	BERTHELOT	ROCARD	BERTHELOT	ROCARD
Benzène	1,054	1,079	1,084	1,089	1,137	1,087	1,098
Hexane	1,050	1,074	1,168	1,057	1,105	1,052	1,058
Heptane	1,035	1,068				1,045	1,053

Dans la limite de leur précision, malheureusement faible du fait de l'équation d'état (tabl. XV), nos valeurs de γ concordent avec les valeurs déduites des données spectroscopiques, sauf pour le benzène où elles semblent trop faibles. Quant aux valeurs de JATKAR, si celle du benzène paraît correcte, celle de l'hexane est nettement trop forte. L'utilisation conjointe des valeurs de vitesses ultra-sonores données par ce dernier auteur et des équations BERTHELOT ou ROCARD conduit à la constatation suivante : des valeurs acceptables avec BERTHELOT, beaucoup trop fortes avec ROCARD.

γ) Nous avons signalé, chapitre III, la méthode de LEDUC pour déterminer γ dans les conditions de liquéfaction. Nous avons effectué ces calculs pour les trois hydrocarbures considérés. Les données nécessaires sur la pression saturante F, calculée par la formule d'ANTOINE [61] et sur la chaleur latente L [62] sont suffisamment nombreuses pour qu'on puisse s'y fier.

Il n'en est pas de même de la chaleur spécifique du liquide c'_p . En dehors de celle du benzène indiquée par LEDUC [21], nous avons dû extrapoler celle des deux autres hydrocarbures à partir des mesures faites à des températures voisines et indiquées dans les tables de constantes, en admettant faible la variation de c'_p avec la pression. c'_p est donc sujet à caution.

Dans le tableau XVIII, à côté des valeurs obtenues à partir de la relation (III,5), en utilisant l'équation d'état de LEDUC lui-même, de BERTHELOT et de ROCARD,

nous avons porté celles déduites des données spectroscopiques pour la même pression de liquéfaction.

TABLEAU XVIII

CORPS	Θ , °C	F en cm de Hg	c'_p en cal/ g/deg	L en cal/g	γ à la liquéfaction par les calculs de LEDUC			γ à la liquéfaction déduit des données spectroscopiques	
					LEDUC	BERTHELOT	ROCARD	BERTHELOT	ROCARD
Benzène	128	276,9	0,646	83,35	1,140	1,128	1,165	1,107	1,143
Hexane	133	400,9	0,527	66,0		1,119	1,171	1,073	1,106
Heptane	136	207,7	0,518	67,3		1,085	1,114	1,055	1,076

Les résultats de LEDUC sont nettement supérieurs aux autres; c'est conforme à ce que nous avons déjà constaté chapitre II, l'extrapolation des données spectroscopiques jusqu'à la liquéfaction par les équations d'état classiques donnant des valeurs trop faibles.

A titre de comparaison, l'équipartition de l'énergie dans les molécules ci-dessus donnerait :

$$\begin{aligned}\gamma &= 1,033 && \text{pour le benzène;} \\ \gamma &= 1,0175 && \text{pour l'hexane;} \\ \gamma &= 1,015 && \text{pour l'heptane.}\end{aligned}$$

La méthode d'asservissement, dont nous avons déjà montré le manque de précision relatif, se prête bien, en revanche, à la réalisation de températures ou de pressions élevées. Elle est employée ici sur trois hydrocarbures : benzène, hexane, heptane, placés au voisinage de la liquéfaction. Nul n'est besoin alors d'une grande précision sur χ_s , la difficulté du problème résidant en la détermination de χ_Θ ; c'est justement pour illustrer cette affirmation que nous avons choisi ces conditions p , Θ .

Quelles conclusions peut-on alors tirer des mesures ?

— Sont supérieurs aux valeurs obtenues par extrapolation des données spectroscopiques les γ calculés à la liquéfaction par la méthode LEDUC, bien que les paramètres utilisés par cette dernière soient connus avec une précision insuffisante (c'_p en particulier). C'est l'extrapolation de $p \rightarrow 0$ à la liquéfaction qui est vraisemblablement responsable de la discordance.

— Pour éviter cette difficulté, nous avons effectué nos propres mesures sur vapeur sèche, éliminant ainsi la zone où les relations d'état sont les plus incertaines. Les résultats relatifs à l'hexane et à l'heptane sont alors en accord avec ceux issus des données spectroscopiques à condition de les limiter à la deuxième décimale de γ et d'employer pour χ_Θ les moyennes des valeurs données par les relations d'état ROCARD et BERTHELOT. Pour le benzène, un léger désaccord semble subsister.

— Quant aux vitesses ultra-sonores, elles conduisent à des valeurs généralement excessives par rapport à la base de référence spectroscopique.

CHAPITRE VIII

MÉTHODE D'AUTO-ENTRETIEN

RÉSULTATS POUR L'AIR

H_2 , CO_2 , N_2O , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}

VIII,1

CARACTÉRISTIQUES DES APPAREILS ET DES GAZ EMPLOYÉS

VIII,1.1 Les appareils.

Les mesures par la méthode d'auto-entretien ont été faites avec des appareils en pyrex. Les ordres de grandeur des dimensions géométriques ont été fixés chapitre IV.

Les caractéristiques rigoureuses des appareils 1 et 2 sont groupées dans le tableau XIX.

TABLEAU XIX

	πR^2 en cm^2	R en cm	V°_1 en cm^3	V°_2 en cm^3	Valeurs à 20° C de $\frac{2 \rho g}{\pi R^2 \left[\frac{1}{V^{\circ}_1} + \frac{1}{V^{\circ}_2} \right]}$ en cm de Hg à 20° C	Δm en cm
Appareil 1	3,920	1,117	541,14	540,20	$137,92 \pm 0,05$	0,395
Appareil 2	4,3185	1,172	1108,0	1095,7	$255,14 \pm 0,1$	0,200

De tels nombres n'avaient pas été donnés pour l'appareil 3 destiné à la méthode d'asservissement; mais nous limitons son emploi à des mesures relatives pour lesquelles la connaissance des cotes rigoureuses était superflue. Il n'en est plus de même ici où l'on peut prétendre à une mesure absolue après avoir amélioré l'isochronisme et l'harmonicité de l'oscillateur. Nous avons établi, chapitre IV, que la viscosité, les termes non linéaires en p n'introduisaient que des perturbations négligeables sur la période propre. Par ailleurs, l'utilisation d'amplitudes supérieures à 0,2 cm, constantes, que les ballons soient ouverts ou fermés, pour les oscillations de mercure amalgamé, annule complètement les effets de l'hystérèse capillaire.

L'influence des impulsions d'auto-entretien a été traitée paragraphe VI,2.1. Numériquement, on constate que le fonctionnement du système de commande des thyratrons se fait pour une différence d'éclairement des cellules, constante et indépendante de la vitesse de l'oscillateur.

Les impulsions sont délivrées après le passage des ménisques à l'équilibre, pour une cote z_1 telle que :

$$z_1 \neq 0,003 \text{ cm.}$$

L'application de l'équation (VI,19) conduit alors aux valeurs numériques suivantes :

$$\frac{\Delta T}{T} \neq 0,5 \cdot 10^{-4}, \quad \text{appareil 1;}$$

$$\frac{\Delta T}{T} \neq 10^{-4}, \quad \text{appareil 2.}$$

Cette augmentation de période est à peu de chose près la même, que les ballons soient ouverts ou fermés et, en vertu des critères développés chapitre IV, nous la négligerons également.

On peut donc considérer que dans la formule (IV,13) :

$$\Omega = \Omega_p,$$

et dans tout ce qui suit nous assimilerons les quantités directement mesurées T , Ω , aux paramètres correspondants T_p , Ω_p , de l'oscillateur parfait.

VIII,1.2 Les gaz.

Les corps utilisés sont ceux normalement fabriqués en vue des analyses spectrographiques : les hydrocarbures sont importés de la « Phillips Petroleum Company » (U.S.A.) : l'hydrogène, le gaz carbonique et le protoxyde d'azote de « The Matheson Company ». Le tableau XX résume leurs principales propriétés et leur degré de pureté.

TABLEAU XX

GAZ	MASSE MOLÉCULAIRE	Θ_c en ° K	p_c en atm.	$\rho_g \cdot 10^3$ en g/cm ³ pour $\Theta \neq 25^\circ \text{ C}$	$k \cdot 10^5$ cal/cm/s/ degré pour $\Theta \neq 25^\circ \text{ C}$	DEGRÉ DE PURETÉ molécules %
Air	28,96	133	39	1,17	5,7	Sec sans CO ₂
H ₂	2,0156	33	12,8	0,081	41	Pur
CO ₂	44,00	304	73	1,82	3,3	Pur
N ₂ O	44,016	309,7	71,9	1,82	3,7	Pur
CH ₄	16,03	190,5	45,8	0,66	8,6	99,60
C ₂ H ₄	28,03	282,9	50,9	1,16	4,6	99,90
C ₂ H ₆	30,05	305,3	49,0	1,25	5,1	99,99
C ₃ H ₈	44,06	368,8	43,0	1,85	4,3	99,99
C ₄ H _{10-n}	58,08	426,0	36,0	2,49	3,9	99,85

VIII,2

DÉTERMINATION DE $\left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$

CORRECTION D'ADIABATICITÉ $\Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ ET VALEURS DE $\frac{1}{\chi_s}$, C_p , C_v

EXTRAPOLATIONS A LA PRESSION NULLE ET VALEURS DE C_{p0} , C_{v0} , γ_0

Le tableau XXI groupe les conditions des expériences et leurs résultats directs. Deux corrections de mesure sont déjà apportées dont tiennent compte les chiffres des deux dernières colonnes.

a) La période propre de l'appareil à ballons ouverts τ_p change avec la température. Pour de petites variations, l'application des formules du chapitre précédent conduit à :

$$\Delta \tau_p = 0,59 \cdot 10^{-4} \Delta \Theta \quad (\text{Appareil 1});$$

$$\Delta \tau_p = 0,615 \cdot 10^{-4} \Delta \Theta \quad (\text{Appareil 2}),$$

TABLEAU XXI

GAZ	Θ_0 en °C	p_0 en cm de Hg à 20° C	T_p en s	$\frac{\tau_p^3}{T_p^3} \frac{\Omega_p^2}{\omega_p^2} = 1$	$\left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$ en cm de Hg à 20° C
Appareil 1					
Air libre	25		$\tau_p = 0,64820$		
Air	28	76,99	0,48749	0,7690	105,90
H ₂	26	76,95	0,49063	0,7462	102,80
CO ₂	24,5	76,92	0,49553	0,71095	97,97
N ₂ O	23	77,085	0,49639	0,7046	97,12
CH ₄	25	76,80	0,49501	0,7147	98,48
C ₂ H ₄	23	77,08	0,49961	0,6827	94,10
C ₂ H ₆	25	76,90	0,50383	0,6552	90,28
C ₃ H ₈	24	77,00	0,50975	0,6167	84,985
C ₄ H ₁₀ -n	22	77,325	0,51296	0,5959	82,16
Appareil 2					
Air libre	26		$\tau_p = 0,6767$		
Air	26	75,71	0,5699	0,4099	104,47
H ₂	28	75,42	0,5723	0,3986	101,55
CO ₂	26	75,60	0,5762	0,37925	96,65
N ₂ O	28	75,50	0,5775	0,3735	95,16
CH ₄	24	75,63	0,5756	0,38165	97,30
C ₂ H ₆	22,5	75,98	0,5819	0,3516	89,66
C ₃ H ₈	26	76,32	0,5862	0,3326	84,76
	26	76,22	0,5865	0,3312	84,42
C ₄ H ₁₀ -n	26	75,715	0,5899	0,3159	80,52

la valeur τ_p adoptée pour le calcul des chiffres de la cinquième colonne est, non la valeur portée en tête de la quatrième colonne, mais cette valeur rapportée à la température de chaque expérience;

b) la constante $\frac{2 \rho g}{\pi R^2 \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)}$ (formule IV,13), est également fonction de

la température. Des calculs identiques à ceux page 133 montrent que :

$$\Delta \frac{2 \rho g}{\pi R^2 \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right)} = \begin{cases} -0,0269 \cdot \Delta \Theta, & \text{appareil 1,} \\ -0,0484 \cdot \Delta \Theta, & \text{appareil 2;} \end{cases}$$

là encore, nous ramenons dans la colonne 6, la constante à sa valeur pour la température de chaque expérience considérée.

TABLEAU XXII

GAZ	APPAREIL	p_0 en cm de Hg à 20° C	Θ_r	χ_Θ en cm^{-1} de Hg à 20° C		$C_p - C_v$		$[\Delta C_p]_0^p$	
				BERTHELOT	ROCARD	BER.	ROC.	BERTHELOT	ROCARD
Air	1	76,99	2,263	0,012990	0,012995	1,995	1,999	0,011	0,017
	2	75,71	2,248	0,013210	0,013215	1,995	1,999	0,011	0,017
H_2	1	76,95	9,06	0,012988	0,012984	1,988	1,988	0,0006	0,0012
	2	75,42	9,12	0,013252	0,013248	1,988	1,988	0,0006	0,0012
CO_2	1	76,92	0,979	0,013066	0,013119	2,037	2,090	0,075	0,177
	2	75,60	0,984	0,013294	0,013346	2,036	2,088	0,072	0,174
$\text{N}_2 \text{O}$. . .	1	77,085	0,956	0,013045	0,013103	2,040	2,102	0,080	0,191
	2	75,50	0,973	0,013314	0,013372	2,037	2,092	0,076	0,181
CH_4	1	76,80	1,565	0,013040	0,013055	2,006	2,018	0,029	0,050
	2	75,63	1,559	0,013242	0,013257	2,006	2,018	0,029	0,050
$\text{C}_2 \text{H}_4$. . .	1	77,08	1,0465	0,013049	0,013110	2,046	2,099	0,088	0,204
$\text{C}_2 \text{H}_6$. . .	1	76,90	0,976	0,013107	0,013190	2,061	2,143	0,111	0,264
	2	75,98	0,9685	0,013269	0,013354	2,062	2,144	0,114	0,268
$\text{C}_3 \text{H}_8$. . .	1	77,00	0,805	0,013210	0,013411	2,137	2,346	0,225	0,718
	2	76,32	0,811	0,013318	0,013517	2,134	2,329	0,221	0,680
	2	76,22	0,811	0,013335	0,013534	2,133	2,329	0,221	0,679
$\text{C}_4 \text{H}_{10}$. .	1	77,325	0,692	0,013357	0,013817	2,269	2,767	0,421	1,649
	2	75,715	0,702	0,013615	0,014055	2,254	2,715	0,398	1,521

Les formules (II,10) (II,11) (II,14) (II,15) (II,18) et (II,19) représentées par les courbes (7) (6) (5) du chapitre II permettent, par ailleurs, le calcul de χ_θ , de $C_p - C_v$ et de $[\Delta C_p]''_0$, en adoptant soit la relation de BERTHELOT, soit celle de ROCARD comme équation d'état, et sont appliquées chaque fois aux valeurs pression-température des expériences du tableau XXI. L'ensemble forme le tableau XXII.

TABLEAU XXIII

GAZ	APPAREIL	TEMPÉR. en °C	$\chi_\theta \Delta \left[\frac{1}{\chi_s} \right]_a$	$\frac{1}{\chi_s}$ en cm de Hg à 20° C	γ	
					BERTHELOT	ROCARD
Air.....	1	28	0,0262	107,92	1,402	1,402
	2	26	0,0217	106,11	1,402	1,402
H ₂	1	26	0,0698	108,17	1,405	1,405
	2	28	0,0587	105,98	1,404	1,404
CO ₂	1	24,5	0,0128	98,95	1,293	1,298
	2	26	0,0104	97,43	1,295	1,300
N ₂ O.....	1	23	0,0124	98,07	1,279	1,285
	2	28	0,0101	95,92	1,277	1,283
CH ₄	1	25	0,0215	100,13	1,306	1,307
	2	24	0,0178	98,64	1,306	1,308
C ₂ H ₄	1	23	0,0116	94,99	1,240	1,245
C ₂ H ₆	1	25	0,0088	90,95	1,192	1,200
	2	22,5	0,0071	90,19	1,197	1,204
C ₃ H ₈	1	24	0,0049	85,36	1,128	1,145
	2	26	0,0038	85,04	1,132	1,1495
	2	26	0,0038	84,70	1,1295	1,146
C ₄ H ₁₀	1	22	0,0032	82,40	1,101	1,138
	2	26	0,0025	80,70	1,099	1,134

Les tableaux XXI et XXII donnent les valeurs relatives aux coefficients de compressibilité quasi isentropique et isotherme respectivement. Après avoir, suivant le calcul du chapitre V, appliqué aux valeurs du premier les corrections d'adiabaticité qui ne dépendent pratiquement pas du choix de la relation d'état et compte tenu de ce que les deuxième et troisième termes de l'expression (V,46 bis) sont négligeables, nous obtenons les valeurs de χ_s et de γ (tabl. XXIII). Les résultats des autres auteurs sont parfois donnés sous d'autres formes. Aussi, pour faciliter les comparaisons, avons-nous calculé (tabl. XXIV) les valeurs de C_p et C_v (formule I,25), de C_{p_0} , C_{v_∞} et γ_0 .

TABLEAU XXIV

GAZ	Θ , °C	C_p		C_v		C_{p*}		$C_{v\infty}$		γ_0	
		BERTHELOT	ROCARD	BERTHELOT	ROCARD	BERTHELOT	ROCARD	BERTHELOT	ROCARD	BERTHELOT	ROCARD
Air.....	28	6,956	6,972	4,962	4,973	6,945	6,955	4,958	4,968	1,401	1,400
	26	6,956	6,972	4,962	4,973	6,945	6,955	4,958	4,968	1,401	1,400
H_2	26	6,895	6,897	4,908	4,909	6,894	6,896	4,907	4,909	1,405	1,405
	28	6,907	6,909	4,920	4,921	6,9065	6,908	4,919	4,921	1,404	1,404
CO_2	24,5	8,988	9,105	6,951	7,014	8,913	8,928	6,926	6,941	1,287	1,286
	26	8,939	9,0475	6,902	6,960	8,867	8,873	6,880	6,886	1,289	1,2885
$N_2 O$	23	9,353	9,4755	7,3125	7,374	9,273	9,284	7,286	7,297	1,273	1,272
	28	9,391	9,485	7,354	7,393	9,315	9,304	7,328	7,317	1,271	1,2715
CH_4	25	8,563	8,5925	6,5565	6,574	8,534	8,542	6,547	6,555	1,3035	1,303
	24	8,562	8,570	6,556	6,552	8,533	8,520	6,546	6,533	1,3035	1,304
$C_2 H_4$	23	10,570	10,669	8,524	8,569	10,482	10,465	8,495	8,478	1,234	1,234
$C_2 H_6$	25	12,795	12,857	10,734	10,714	12,684	12,593	10,697	10,606	1,186	1,187
	22,5	12,527	12,656	10,465	10,512	12,413	12,388	10,426	10,401	1,1905	1,191
$C_3 H_8$	24	18,835	18,53	16,70	16,18	18,615	17,81	16,628	15,82	1,1195	1,126
	26	18,30	17,91	16,16	15,58	18,08	17,23	16,09	15,24	1,124	1,1305
	26	18,61	18,28	16,475	15,95	18,39	17,60	16,40	15,61	1,121	1,1275
$C_4 H_{10}$	22	24,73	22,82	22,46	20,05	24,31	21,17	22,32	19,18	1,089	1,104
	26	25,02	22,97	22,77	20,26	24,62	21,45	22,63	19,46	1,088	1,102

VIII,3

PRÉCISION DES RÉSULTATS

Nous restreignons ici le calcul d'erreur à la simple application numérique des différentes erreurs expérimentales de mesure et au contrôle de la seule perturbation que nous avons retenue et calculée au cours de la deuxième partie : le défaut d'adiabaticité.

La précision sur la connaissance de la période est de l'ordre de 10^{-4} . L'appareil 1 est conçu pour qu'on obtienne à partir de cette précision :

$$\frac{d [\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} = 10^{-3} \quad \text{d'après (IV,19).}$$

Cette même quantité serait de l'ordre de $2 \cdot 10^{-3}$ pour un appareil où :

$$\frac{\pi R^2 p_0}{\rho g V_0} = 0,114 \quad (\text{voir IV,20}),$$

elle n'est plus que de $1,6 \cdot 10^{-3}$ pour l'appareil 2 où :

$$\frac{\pi R^2 p_0}{\rho g V_0} = 0,294.$$

En fait, l'emploi d'amplitude A_m plus faible que pour l'appareil 1, la difficulté de maintenir A_m à une valeur suffisamment constante, limite à $2 \cdot 10^{-4}$ la précision sur la période de telle sorte que, pour l'appareil 2 :

$$\frac{d [\chi_s]_a}{[\chi_s]_a} \neq 3,2 \cdot 10^{-3}.$$

De plus, la détermination des différents paramètres R , V_1^0 , V_2^0 , etc., qui entrent dans la constante des appareils $\frac{2 \rho g}{\pi R^2 \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right]}$, introduit une erreur supplémentaire; d'après le tableau XIX, on a pour les deux appareils :

$$d \frac{2 \rho g}{\pi R^2 \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right]} = 4 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{2 \rho g}{\pi R^2 \left[\frac{1}{V_1^0} + \frac{1}{V_2^0} \right]}.$$

En définitive :

$$\frac{d \chi_s}{\chi_s} \neq 1,4 \cdot 10^{-3} \quad (\text{appareil 1}),$$

$$\frac{d \chi_s}{\chi_s} \neq 3,6 \cdot 10^{-3} \quad (\text{appareil 2}).$$

Ceci, rappelons-le, dans le cas le plus défavorable de $\frac{1}{\chi_s} \neq 80$ cm de mercure.

Les corrections d'adiabaticité portées dans le tableau XXIII avaient été calculées paragraphe V,2.2 et admises sous réserve que leur application à l'hydrogène donne des résultats admissibles. La concordance de nos résultats avec les valeurs couramment admises pour ce gaz, même avec l'appareil 1, mal adapté au cas des gaz bons conducteurs, est remarquable et dépasse même ce que nous espérions lors du calcul théorique. La correction peut être admise comme exacte à 2 % près pour l'hydrogène; l'erreur qu'elle laisse subsister est *a fortiori* tout à fait négligeable pour les autres gaz.

Pour passer aux valeurs de γ , de C_p et de C_v , il faut associer, aux déterminations de χ_s obtenues par la méthode proposée, des valeurs de χ_Θ et de $C_p - C_v$ dont on puisse escompter des précisions comparables à $\frac{d\chi_s}{\chi_s}$. Bien que ce problème soit absolument classique et peut-être à cause de cela même, il n'a pas, semble-t-il, retenu suffisamment l'attention. Les erreurs relatives sur χ_Θ et sur $C_p - C_v$ sont même délicates à apprécier. Nous admettrons ici, suivant une convention déjà justifiée, que :

$$\left| \frac{d\chi_\Theta}{\chi_\Theta} \right| = \left| \frac{\chi_{\Theta \text{ Roc.}} - \chi_{\Theta \text{ Berth.}}}{\chi_{\Theta \text{ Roc.}} + \chi_{\Theta \text{ Berth.}}} \right|$$

et :

$$\left| \frac{d(C_p - C_v)}{C_p - C_v} \right| = \left| \frac{(C_p - C_v)_{\text{Roc.}} - (C_p - C_v)_{\text{Berth.}}}{(C_p - C_v)_{\text{Roc.}} + (C_p - C_v)_{\text{Berth.}}} \right|.$$

On en déduit également les erreurs :

$$\begin{aligned} \left| \frac{d\gamma}{\gamma} \right| &= \left| \frac{d\chi_\Theta}{\chi_\Theta} \right| + \left| \frac{d\chi_s}{\chi_s} \right|; \\ \left| \frac{dC_p}{C_p} \right| &= \left| \frac{d(C_p - C_v)}{C_p - C_v} \right| - \left| \frac{d\chi_\Theta}{\chi_\Theta} \right| \frac{1}{\gamma - 1} + \left| \frac{d\chi_s}{\chi_s} \right| \frac{1}{\gamma - 1}; \\ \left| \frac{dC_v}{C_v} \right| &= \left| \frac{d(C_p - C_v)}{C_p - C_v} \right| - \left| \frac{d\chi_\Theta}{\chi_\Theta} \right| \frac{\gamma}{\gamma - 1} + \left| \frac{d\chi_s}{\chi_s} \right| \frac{\gamma}{\gamma - 1}. \end{aligned}$$

Par des calculs analogues, on arrive à :

$$\begin{aligned} \left| \frac{dC_{p_0}}{C_{p_0}} \right| &= \left| \frac{d(C_p - C_v)}{C_p - C_v} \right| - \left| \frac{d\chi_\Theta}{\chi_\Theta} \right| \frac{1}{\gamma - 1} - \left| \frac{[\Delta C_p]_{0 \text{ Roc.}}^p - [\Delta C_p]_{0 \text{ Berth.}}^p}{2 C_p} \right| + \left| \frac{d\chi_s}{\chi_s} \right| \frac{1}{\gamma - 1}; \\ \left| \frac{dC_{v_\infty}}{C_{v_\infty}} \right| &= \gamma \left| \frac{dC_{p_0}}{C_{p_0}} \right|; \\ \left| \frac{d\gamma_0}{\gamma_0} \right| &= (\gamma - 1) \left| \frac{dC_{p_0}}{C_{p_0}} \right|. \end{aligned}$$

Le tableau XXV résume, sauf pour $C_p - C_v$, ces différentes erreurs : elles ne s'appliquent à aucune des valeurs de γ , C_p , C_v , C_{p_0} et C_{v_∞} données antérieurement, mais à la moyenne arithmétique de la paire de valeurs chaque fois proposées comme extrêmes pour ces paramètres; ces moyennes ne sont pas portées dans le tableau XXV, sauf pour γ .

Des conclusions s'imposent au premier examen : dans les conditions ordinaires de température et de pression, il est illusoire de terminer une étude sur la mesure du coefficient de compressibilité isentropique en donnant des valeurs de γ ou *a fortiori* des valeurs de C_p et C_v s'il s'agit d'hydrocarbures en C_3 ou plus : il faudrait alors déterminer également et directement Z_Θ , ce qui dépasse le cadre de ce travail. Aussi

TABLEAU XXV

CORPS	APPAREIL	$\left \frac{d Z_\Theta}{Z_\Theta} \right $ · 10 ³	$\left \frac{d \gamma}{\gamma} \right $ · 10 ³	γ moyen	$\left \frac{d C_p}{C_p} \right $ · 10 ³	$\left \frac{d C_v}{C_v} \right $ · 10 ³	$\left \frac{d C_{p_0}}{C_{p_0}} \right $ · 10 ³	$\left \frac{d C_{v_\infty}}{C_{v_\infty}} \right $ · 10 ³	$\left \frac{d \gamma_0}{\gamma_0} \right $ · 10 ³
Air	1	0,2	2	1,402	4	6	4	5	1,5
	2	0,2	4	1,402	10	13	9	13	4
H ₂	1	0,2	2	1,405	4	6	4	5	1,5
	2	0,2	4	1,404	10	13	9	13	4
CO ₂	1	2	3,5	1,296	10	11	5	6	1,5
	2	2	6	1,297	18	20	12	16	4
N ₂ O.....	1	2,2	4	1,282	12	11	6	8	2
	2	2,2	6	1,280	20	21	14	18	4
CH ₄	1	0,5	2	1,306	6	7	5	6	1,5
	2	0,5	4	1,307	14	17	12	16	4
C ₂ H ₄	1	2,2	4	1,243	8	7	8	10	2
C ₂ H ₆	1	3,1	4,5	1,196	11	9	10	12	2
	2	3,1	7	1,200	22	22	21	25	4,5
C ₃ H ₈	1	7,5	9	1,137	17	25	27	31	4
	2	7,5	11	1,14	33	44	43	49	6
C ₄ H ₁₀	1	16	17	1,12	50	63	70	78	9
	2	16	20	1,12	65	84	90	100	11

nous sommes-nous limité à l'emploi des relations d'état de ROCARD et de BERTHELOT; elles sont valables dans un domaine encore trop restreint mais plus étendu que celui où l'était cette seule dernière généralement employée par les autres auteurs.

L'emploi de relations spécifiques apparemment mieux adaptées risque d'être lui-même trompeur, une bonne concordance en p , v , Θ , ne signifiant rien pour notre usage : serait seul probant un contrôle des variations de C_p avec la pression, contrôle qui s'avère difficile faute d'éléments de référence sûrs.

VIII,4

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Nous comparerons ici nos valeurs, déjà groupées dans le paragraphe précédent, à celles qu'il a été possible de trouver dans la bibliographie.

La plupart des mesures, faites au voisinage de la pression et de la température ambiante, ne sont pas comparables telles qu'elles sont citées. Nous ramènerons toutes les valeurs à la pression nulle afin de faciliter les comparaisons avec les données

spectroscopiques. Nous utiliserons, pour y arriver à partir des mesures expérimentales, les moyens suivants dans l'ordre préférentiel :

- γ_0 calculé par l'auteur lui-même;
- γ ramené à γ_0 par l'équation d'état utilisé par l'auteur;
- γ ramené à γ_0 par l'équation de BERTHELOT et par l'équation de ROCARD dans le cas où aucun de ces procédés ne s'avère possible.

Une correspondance identique ne pouvant être envisagée en ce qui concerne les températures, nous présenterons les résultats sous forme de courbe γ_0 , fonction de Θ (fig. 37 à 44), chacune d'elles étant consacrée à un des corps étudiés.

Précisons quelques conventions qui facilitent la lecture.

Les valeurs déduites des données spectroscopiques sont représentées par des courbes continues, lorsqu'elles sont consignées dans le *Circular C 161*, Nat. Bur. of Standards [65] et par des courbes en pointillé ou par de simples points, dont l'origine spectroscopique est toujours rappelée par la légende, dans le cas contraire.

Les points notés A représentent nos propres mesures, l'indice R ou B indiquant que l'équation de ROCARD ou de BERTHELOT respectivement a été employée pour le calcul de χ_Θ comme pour l'extrapolation à $p = 0$.

Ces mêmes indices, placés à côté du symbole définissant une mesure expérimentale, rappellent que la valeur publiée a été ramenée par nous à $p = 0$ au moyen des équations correspondantes, ce qui donne, en ce cas, deux points pour la même température.

Un seul point, marqué par un symbole, caractérise une mesure où l'équation d'état employée par l'auteur est précisée et utilisée, soit par lui, soit par nous, pour l'extrapolation à $p = 0$.

Enfin, le gros point opaque note la valeur la plus couramment admise et publiée dans les traités généraux sur les chaleurs spécifiques. Ces valeurs sont souvent extraites du traité d'EUCKEN [IX] qui date de 1929 : elles sont généralement supérieures de plusieurs millièmes aux données spectroscopiques sauf pour le méthane et il paraîtrait utile de reviser ces tables en fonction de données plus récentes.

L'examen des figures conduit à des remarques générales :

— la courbe obtenue à partir des données spectroscopiques constitue une référence cohérente pour les di- et triatomiques, tous les auteurs qui ont utilisé la méthode aboutissant au même résultat. Pour les gaz d'atomicité supérieure, les résultats spectroscopiques diffèrent selon les approximations que les auteurs ont opérées dans leurs calculs;

— l'emploi d'une même équation d'état pour tous les calculs, de la détermination de χ_Θ à l'extrapolation de γ à γ_0 , fournit des valeurs, différentes entre elles, suivant qu'on emploie la relation de ROCARD ou celle de BERTHELOT, d'autant plus voisines cependant que l'atomicité est plus faible : la discordance n'est que de l'ordre de 10^{-3} pour une atomicité égale à 8. Cela tient au fait que le rapport de C_p à C_v bénéficie d'une compensation partielle des erreurs sur chacune de ces quantités, puisqu'une relation d'état, même inadaptée, donne pour χ_Θ , $C_p - C_v$ et $[\Delta C_p]_0^p$ des valeurs toutes trois, soit excessives, soit insuffisantes;

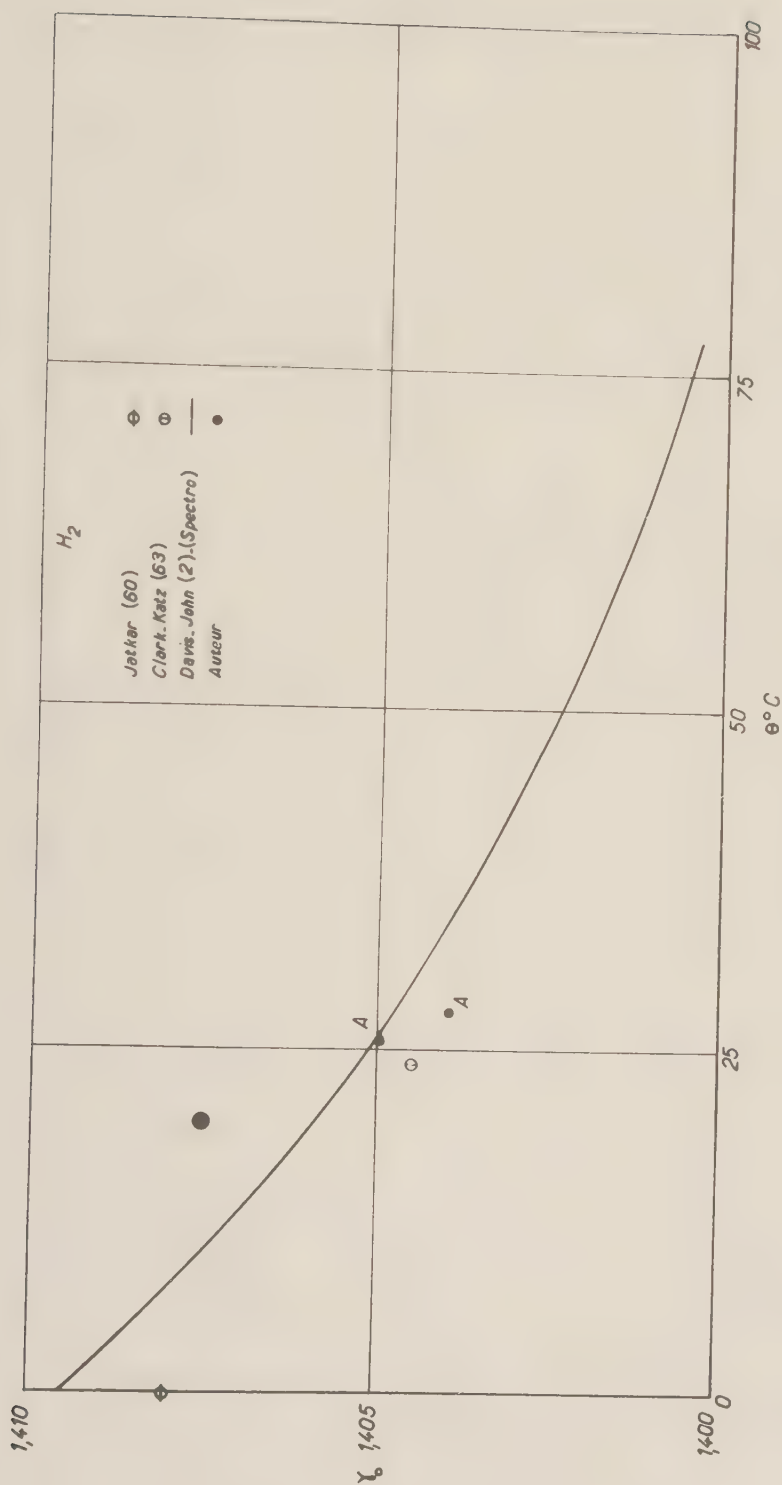


Fig. 37. — γ_θ en fonction de θ pour H_2

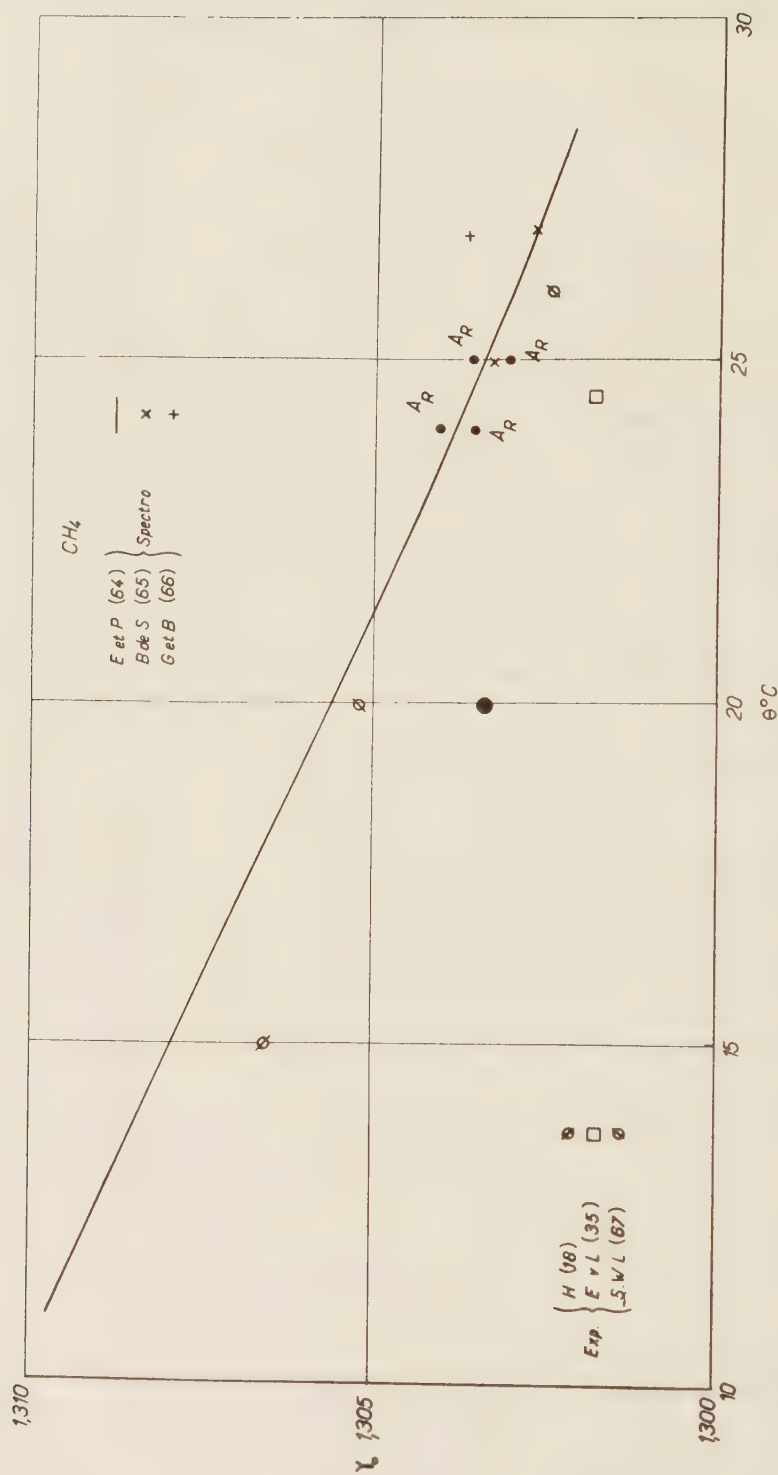


Fig. 38. — γ en fonction de θ pour CH₄.

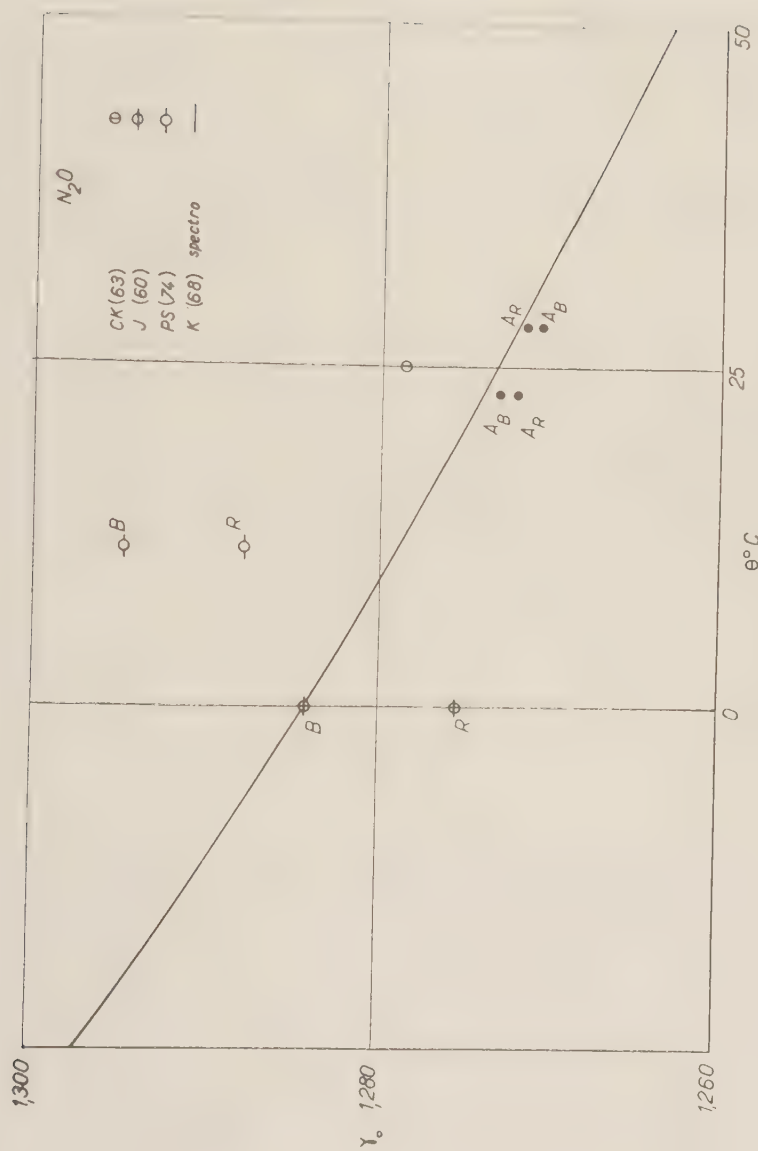


Fig. 39. — γ_0 en fonction de θ pour N_2O

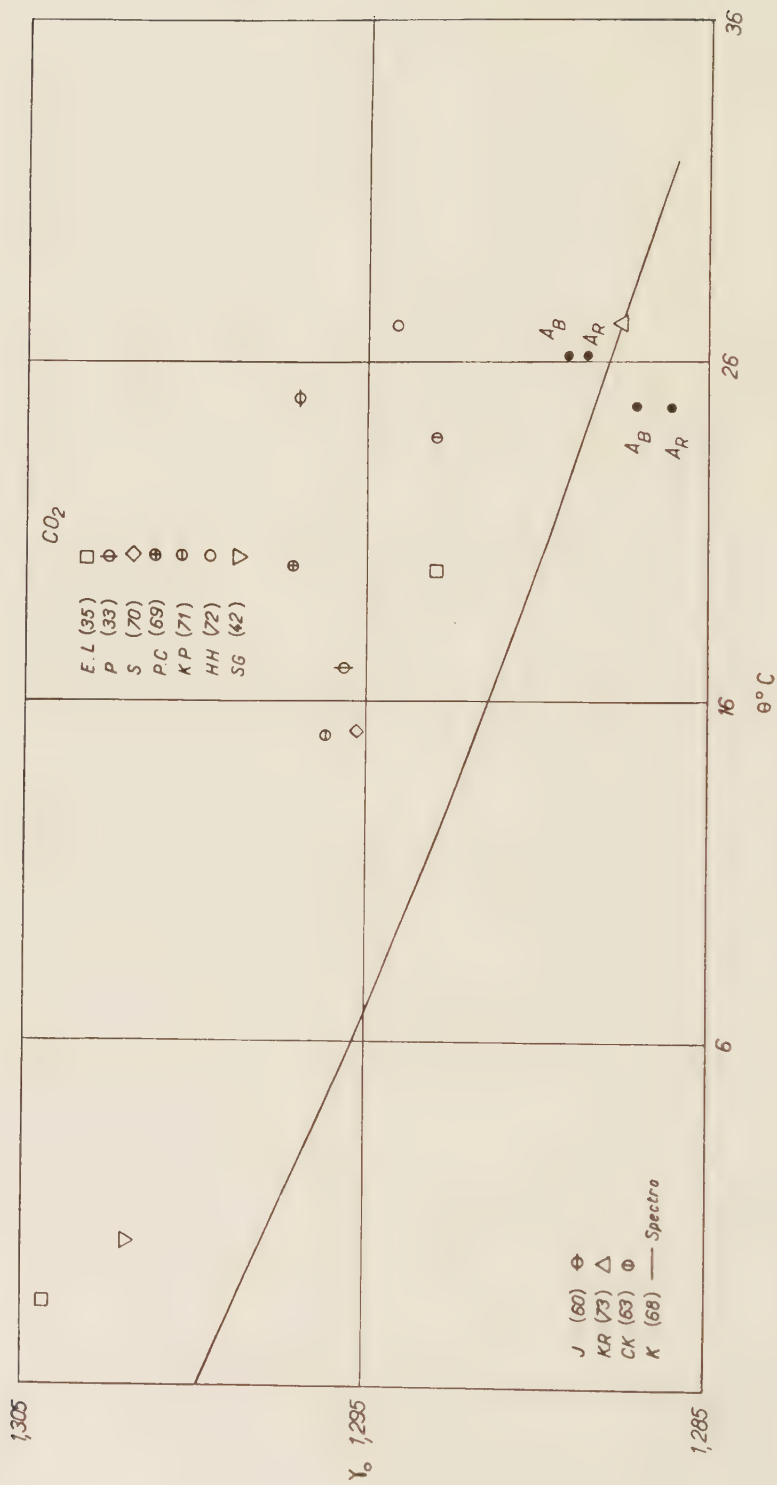


Fig. 40. — γ_0 en fonction de θ pour CO₂

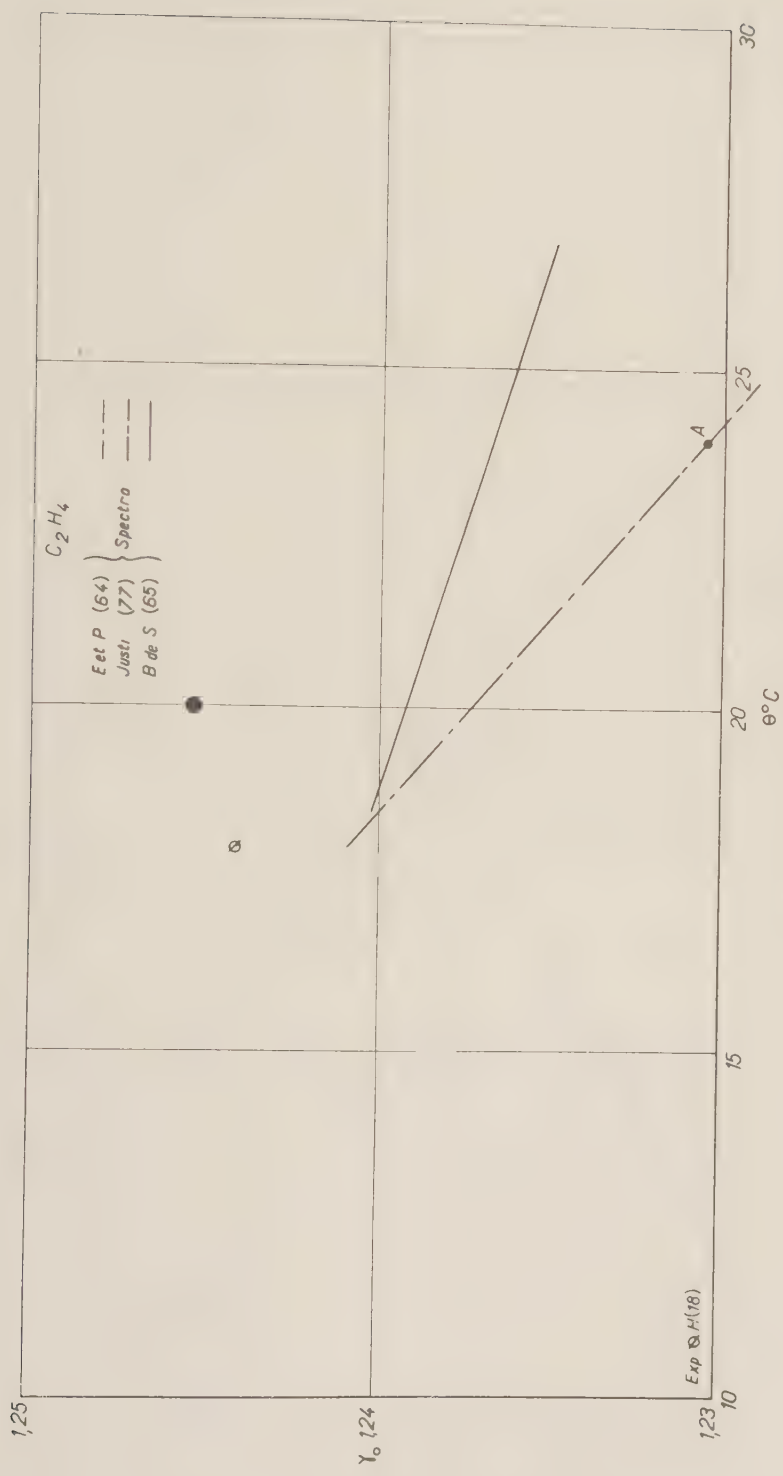


Fig. 41. — γ_0 en fonction de θ pour C_2H_4 .

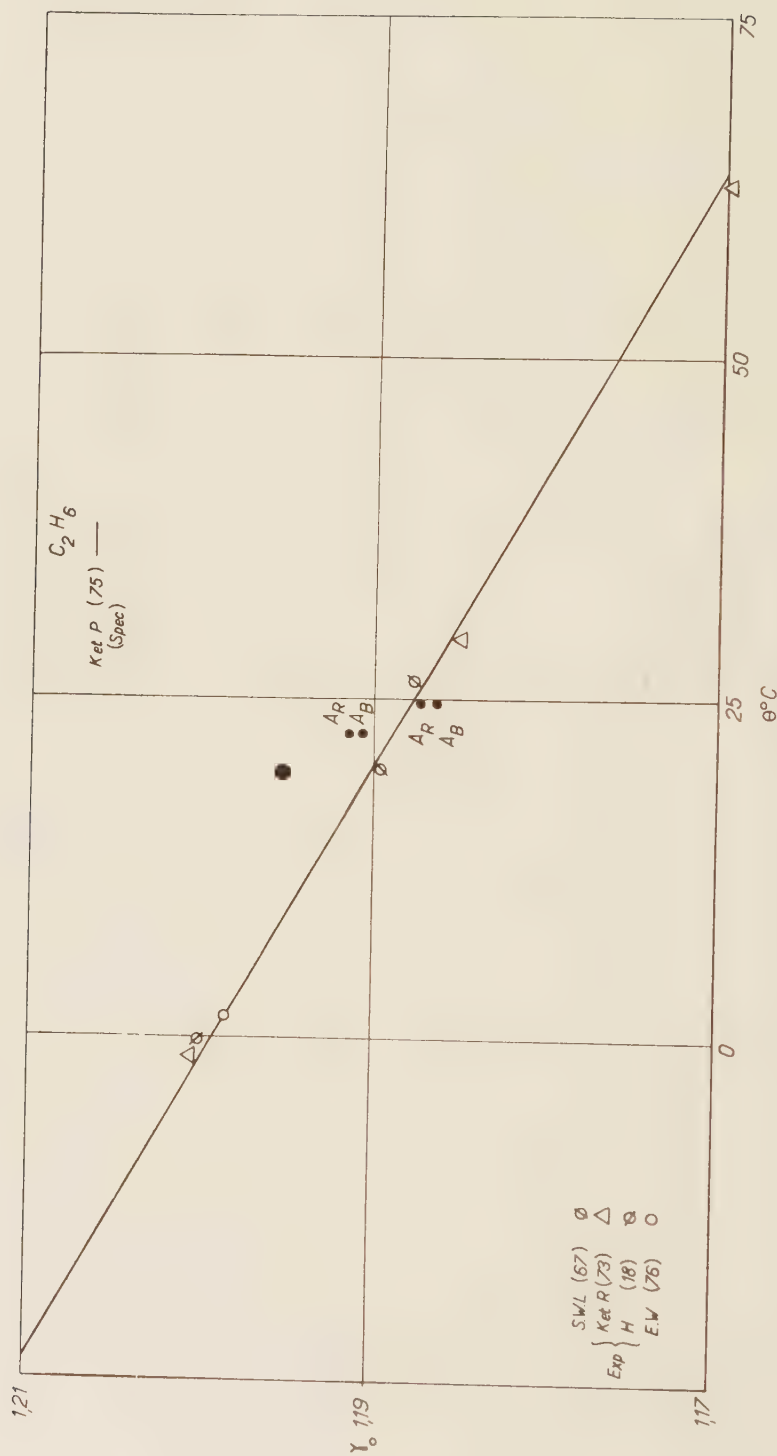


Fig. 42. — γ_0 en fonction de θ pour C_2H_6 .

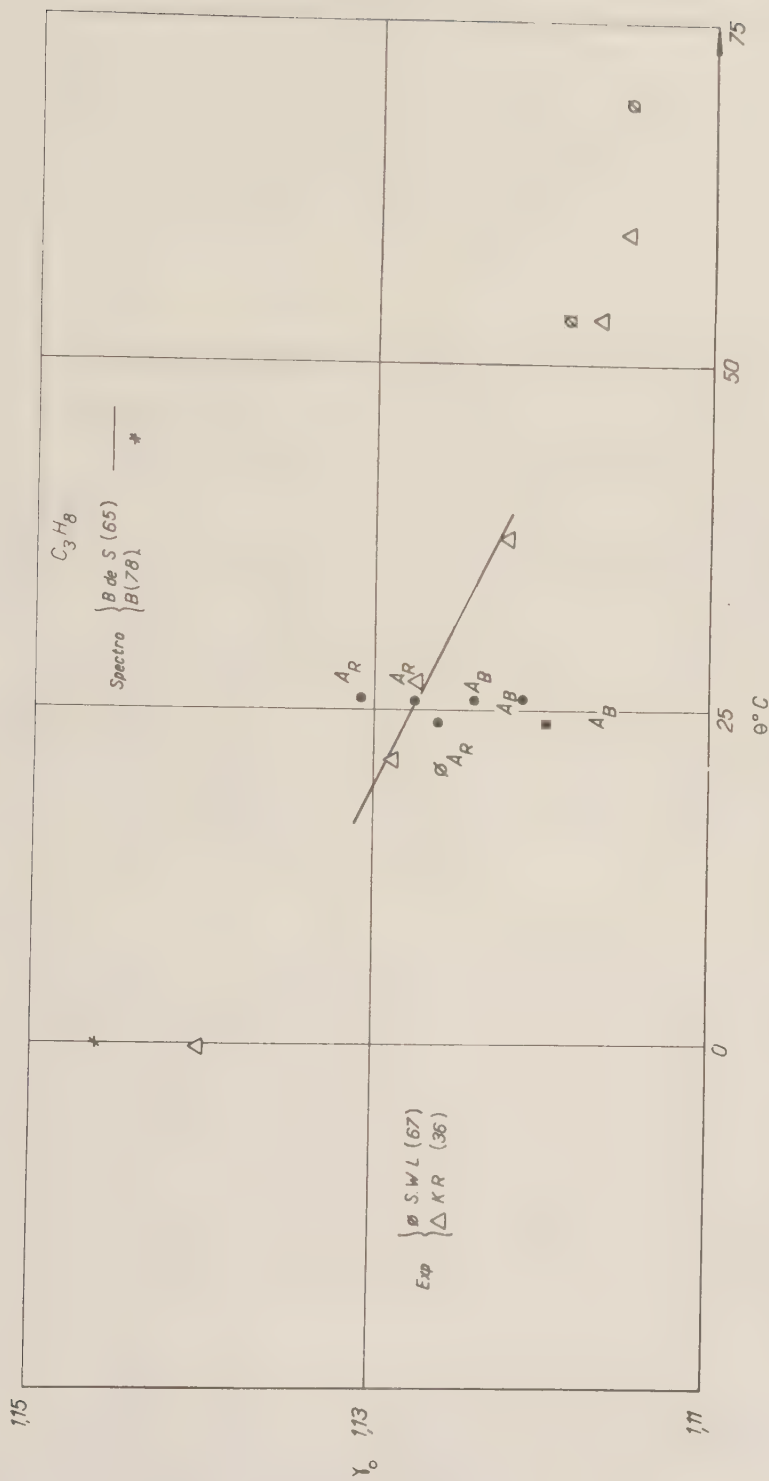


Fig. 43. — γ_0 en fonction de θ pour C_3H_8 .

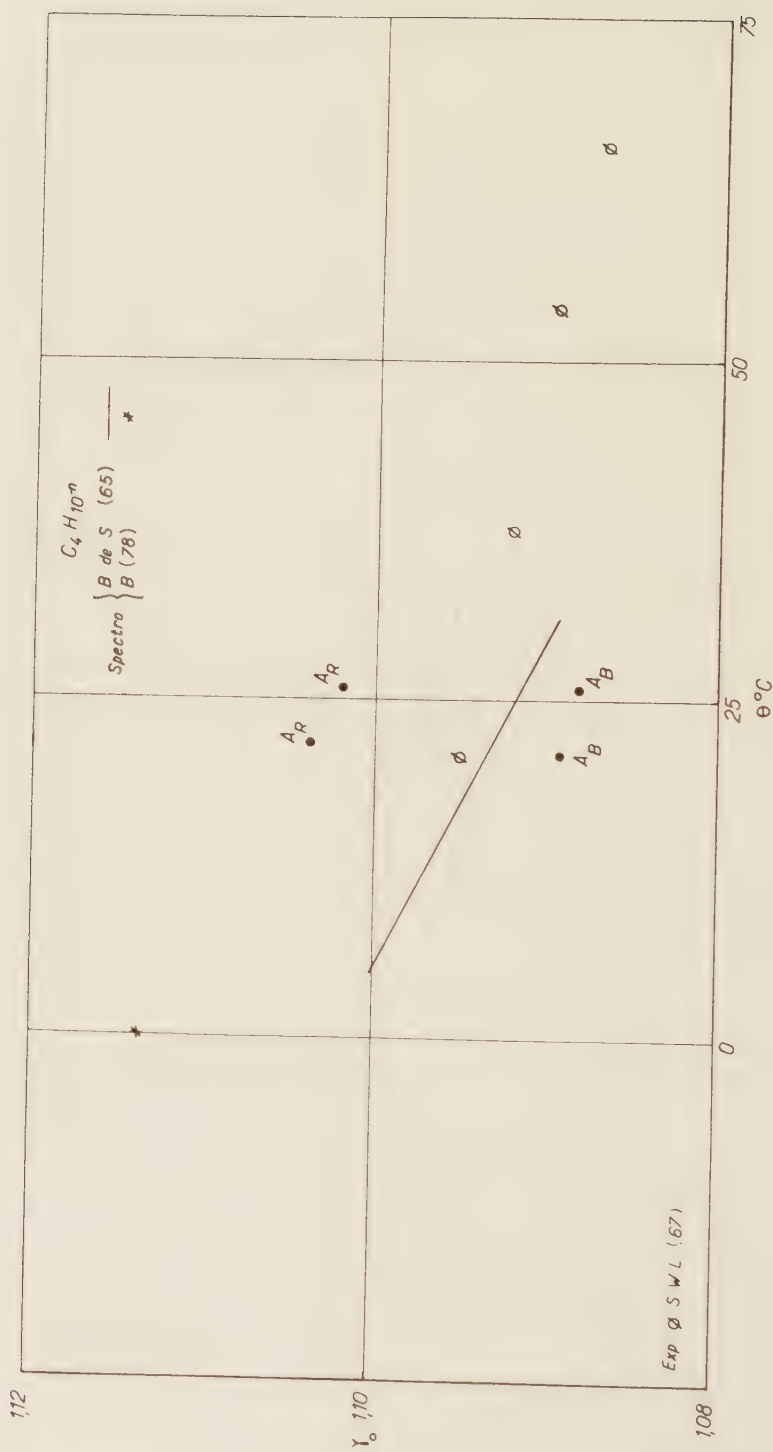


Fig. 44. — γ_0 en fonction de θ pour C_4H_{10}

— en revanche, quand nous serons obligé de passer à $p = 0$ par les deux relations choisies, en partant de résultats de γ où Z_Θ est calculé par l'auteur, sans qu'il soit précisé la relation utilisée, les valeurs obtenues pour γ_0 , plus incertaines, diffèrent entre elles de plusieurs millièmes;

— pour les atomicités supérieures (propane et butane) l'écart entre les deux valeurs obtenues pour γ_0 par l'équation de ROCARD et par l'équation de BERTHELOT dépasse 1 % et l'incertitude sur Z_Θ est alors dix fois supérieure à celle sur Z_s (tabl. XXV).

Abordant maintenant les remarques spécifiques nous traiterons chaque corps successivement.

H_2 (fig. 37).

Nos valeurs, comme celles de CLARK et KATZ [63], sont en accord avec celles déduites des données spectroscopiques par DAVIS et JOHNSTON [2]. La correction $\Delta \left[\frac{1}{Z_s} \right]_a$, donnée par la formule (V, 46 bis), est donc exacte à 2 % près pour l'appareil 1. Le fait qu'on puisse même tolérer les manques d'adiabaticité, relatifs à l'appareil 1 et à H_2 , rend la correction parfaitement sûre pour l'appareil 2 et pour des gaz de pouvoir conducteur au moins huit fois inférieur : une telle précision dépasse nos prévisions et justifie la tendance à diminuer V_0 depuis les 50 l de LÜMMER et PRINGSHEIM jusqu'aux valeurs actuelles de l'ordre du litre.

La valeur trouvée par JATKAR [60] à 0° C par les ultra-sons est nettement plus faible.

Le choix de la relation d'état n'a que peu d'importance pour H_2 , l'influence des forces intermoléculaires étant très faible dans les conditions d'expérience : les calculs, menés de Z_s à γ_0 inclusivement, par la relation des gaz parfaits, aboutissent à des valeurs de γ_0 différentes des nôtres de quelques 10^{-4} .

CH_4 (fig. 38).

On note déjà un désaccord entre les résultats des calculs d'EUCKEN et PARTS [64], complétés par le Nat. Bur. of Standard [65], et ceux de GORDON et BARNES [66]. La moyenne arithmétique de chaque couple de valeur se trouve être pour nos propres expériences sur la courbe théorique.

SAGE, WEBSTER et LACEY [67] utilisant la détente de LÜMMER et PRINGSHEIM, passent de β_s à γ et γ_0 par des relevés directs des variations en p, v, Θ . Les valeurs s'accordent avec la théorie à moins de 1/1 000 près. Par contre, celles de HEUSE [18] qui mesurait C_p par la méthode calorimétrique d'écoulement, comme celles de EUCKEN et von LÜDE [35] obtenues par la détente de LÜMMER-PRINGSHEIM, sont plus faibles.

$N_2 O$ (fig. 39).

Les calculs, à partir de la spectroscopie, sont ici dus à KASSEL [68]. Nos résultats, surtout à 23°, sont situés en dessous de la courbe théorique, mais l'écart reste cependant dans la limite des erreurs expérimentales.

CLARK et KATZ [63] utilisent une équation d'état spécifique qui les conduit à des χ_θ , $C_p - C_m$ très voisins, en fait, de ceux obtenus par la relation de BERTHELOT; γ_0 se situe au-dessus de la courbe et l'écart excède l'erreur relative $\frac{d\gamma_0}{\gamma_0}$.

Les mesures de vitesses d'ondes sonores par PARTINGTON et SHILLING [74], puis ultra-sonores par JATKAR [60] ont conduit, par l'intermédiaire d'équations d'état mal précisées, à des valeurs de γ que nous avons extrapolées à $p = 0$ en utilisant les équations de ROCARD et de BERTHELOT et qui sont, toutes deux, trop élevées dans le cas de PARTINGTON et SHILLING; l'imprécision déjà signalée d'une extrapolation ainsi conduite interdit toute conclusion sur les résultats de JATKAR.

CO₂ (fig. 40).

La courbe spectroscopique est ici, comme pour N₂O, donnée par KASSEL [68]; nos valeurs sont, dans la limite des erreurs expérimentales, en accord avec elle. C'est là un résultat inattendu si l'on remarque que toutes les autres mesures non spectroscopiques, sauf une, donnent des valeurs supérieures de 4 à 8 millièmes; l'exception concerne la publication de KISTIAKOWSKY et RICE [73] qui opéraient au moyen d'une méthode apparentée à celle de LÜMMER et PRINGSHEIM. Les écarts entre les différentes mesures ne peuvent pas s'expliquer en les mettant sur le compte des relations d'état; d'une part, parce qu'ils sont trop grands, et parce que, d'autre part, KISTIAKOWSKY et RICE ont employé l'équation de BERTHELOT comme presque tous les autres auteurs cités : seuls CLARK et KATZ [63] utilisent une équation spécifique qui en diffère très peu.

De nombreuses tentatives d'explication de cette anomalie avaient été proposées : en particulier, on admettait qu'un manque d'adiabaticité, insuffisamment corrigé, abaissait la valeur mesurée par les auteurs jusqu'à réaliser, par une coïncidence fortuite, la concordance avec la courbe de KASSEL. Une telle critique peut s'adresser aussi à nos méthodes; mais si elle était justifiée, on devrait avoir des points discordants, alors qu'une coïncidence parfaite avec les calculs spectroscopiques est toujours observée quel que soit l'appareil. Rappelons également que les valeurs obtenues pour H₂, où les pertes de chaleur sont six fois supérieures, restaient excellentes.

Une autre explication peut être avancée sur la base du point commun qui rapproche notre méthode de celle employée par KISTIAKOWSKY et RICE : sa lenteur relative (1). Les procédés calorimétriques n'ont pas été employés pour CO₂ dans le domaine de température considéré, les plus lents parmi les autres utilisent des fréquences depuis 150 Hz (CLARK et KATZ) : ils conduisent, en général, à des résultats qui se trouvent d'autant moins éloignés des nôtres, donc de ceux de KASSEL et de KISTIAKOWSKY et RICE, que la fréquence des évolutions imposées est plus faible. Cette constatation incite à penser qu'il existerait pour CO₂ des « temps de relaxation » beaucoup plus grands que ceux déjà mis en évidence pour les ondes du proche ultra-sonore : hypothèse qu'il serait du plus grand intérêt de vérifier.

(1) Signalons cependant qu'une mesure de EUCKEN et VON LÜDE [35] effectuée il y a vingt-cinq ans, à l'aide de la méthode de LÜMMER-PRINGSHEIM également, est en discordance avec le résultat de KISTIAKOWSKY et RICE. Il y a là une contradiction et l'obligation de choisir : les progrès de la thermométrie par bolomètre durant ces vingt-cinq dernières années nous semblent justifier la confiance accordée au résultat de KISTIAKOWSKY et RICE.

$C_2 H_4$ (fig. 41).

EUCKEN et PARTS [64] publient des valeurs confirmées et complétées par JUSTI [77] et nettement inférieures à celles, également d'origine spectroscopique, recueillies par le Nat. Bur. of Standards [65]. Notre résultat est en accord avec ceux des premiers auteurs. Quant à la valeur indiquée par HEUSE [18] et à celle couramment admise de EUCKEN [35], elles sont, de toute façon, excessives.

$C_2 H_6$ (fig. 42).

Les valeurs spectroscopiques de KEMP et PITZER [75] sont confirmées par l'ensemble des valeurs expérimentales de KISTIAKOWSKY et RICE [73] et de SAGE, WEBSTER, LACEY [67] par la détente LÜMMER et PRINGSHEIM, par HEUSE [18] (méthode calorimétrique), par EUCKEN et WEIGER [76] (conductibilité de la chaleur) et, enfin, par nous-même. KISTIAKOWSKY et RICE utilisent une équation d'état spécifique (indiquée par EUCKEN et PARTS), SAGE, WEBSTER et LACEY les variations mesurées directement de deux des variables p , v , Θ , la troisième restant constante.

$C_3 H_8$ et $C_4 H_{10}$ (fig. 43 et 44).

Les variations de χ_Θ deviennent très considérables suivant la relation d'état employée. Les valeurs de KISTIAKOWSKY et RICE [36] semblent en accord avec la courbe spectroscopique du Bur. of Standards pour le propane. Celles de SAGE, WEBSTER et LACEY [67] sont beaucoup moins satisfaisantes, surtout pour le butane. Les premiers auteurs ont utilisé la relation d'état spécifique de KEYES, les seconds les mesures directes de variations sur p , v , Θ .

Les équations d'état théoriques sont inadaptées et on ne peut tirer de conclusions ni de nos valeurs de γ_0 ni même de celles de χ_s , parce que ce paramètre ne figure pas, en général, dans les publications.

Nous constatons, en résumé, les points essentiels suivants :

— nos mesures sont en plein accord avec celles déduites des données spectroscopiques, ou d'autres méthodes expérimentales pour H_2 , CH_4 , $C_2 H_6$, la concordance pour H_2 est une référence très importante qui confirme le bien-fondé des corrections de non-adiabaticité;

— cet accord avec les mesures d'origine spectroscopique se retrouve pour $N_2 O$ et CO_2 ; c'est là un fait particulièrement remarquable surtout pour CO_2 qui donne lieu habituellement à des valeurs de γ_0 plus élevées;

— pour $C_2 H_4$, l'influence de l'équation d'état est encore faible, mais les méthodes spectroscopiques sont discordantes;

— enfin, pour $C_3 H_8$, et plus encore pour $C_4 H_{10}$, l'effort de précision expérimental doit porter bien plus sur la mesure de χ_Θ que sur celle de χ_s .

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans la première partie de ce travail, nous avons examiné l'ensemble du problème que constitue la détermination des chaleurs spécifiques des gaz; deux aspects, bien distincts, ont été mis en évidence, dus à la participation conjointe mais non additive des énergies intramoléculaires et des énergies issues des forces de liaisons entre molécules.

La distinction peut paraître inutile lorsqu'on utilise, pour la mesure de C_p et de C_v , la méthode la plus sûre parce que la plus proche des définitions; on peut en effet, considérant qu'une chaleur spécifique est le rapport d'une quantité de chaleur fournie au gaz à l'élévation de température consécutive dans des conditions de pression et de volume bien déterminées, mesurer les deux facteurs du rapport : l'expérience ressort alors des techniques calorimétriques et thermométriques. Cette simplicité apparente est cependant grevée de difficultés expérimentales quasi insurmontables : telle est, par exemple, la mesure de C_v , la capacité calorifique du récipient étant toujours très supérieure à celle du contenu étudié. Les mesures de C_p elles-mêmes sont sûres mais rares et elles se prêtent mal à une exploration systématique dans le plan des températures et des pressions. La connaissance d'une relation d'état permettrait cependant de passer de ces mesures à C_v et à C_p pris comme fonction de p .

A l'opposé, les mesures spectroscopiques, très indirectes, exigent une interprétation délicate; elles se révèlent cependant très sûres et concordantes entre elles lorsque la molécule est simple et lorsqu'on peut la considérer comme isolée de ses voisines.

L'influence de toutes les molécules sur les vibrations propres de chacune d'entre elles, est encore incalculée et l'extension des mesures spectroscopiques suivant l'axe des pressions à partir de la pression nulle, est donc attachée également à la connaissance d'une relation entre p, v, Θ .

Une relation d'état est donc, dans l'un comme dans l'autre cas, indispensable. Mais les rayons de courbure des surfaces caractéristiques dont sont fonctions les variations $[\Delta C_p]_p^p, [\Delta C_v]_v^p$, sont beaucoup plus mal définis que les points de la surface elle-même. L'extension des mesures n'est justifiée que dans des domaines d'étendue fonction de Θ et que nous nous sommes proposé d'étudier; partant de l'équation d'état, nous avons défini autour d'un point p, v, Θ , deux zones :

— l'une, autour du point courant où les tangentes à la surface, dont dépendent $\chi_\Theta = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_\Theta$ et $C_p - C_v$, peuvent être connues avec une précision prédéterminée;

— la seconde, beaucoup plus restreinte, où ce même but est poursuivi relativement aux rayons de courbure auxquels sont liés $[\Delta C_p]_p^p, [\Delta C_v]_v^p$.

Cette étude, menée en utilisant les coordonnées réduites, écarte volontairement les relations d'état empiriques, construites dans le seul but d'atteindre une bonne concordance sans souci d'accorder une signification physique aux multiples paramètres qu'on y introduit. Parfaitement justifiées pour une étude technique ou spécifique, de telles relations ne le seraient plus dans ce travail de tendance plus théorique et plus générale.

Nous avons utilisé deux relations d'état, déduites d'hypothèses sur la nature des forces intermoléculaires :

— l'équation de BERTHELOT, fondée sur l'existence d'une pression interne en $\frac{a}{\Theta v^2}$;

— l'équation de ROCARD qui tient compte des attractions en $\frac{1}{r^7}$ (forces de LONDON).

Le résultat de cette exploration des domaines de validité sur la surface caractéristique montre immédiatement que les mesures calorimétriques et spectroscopiques sont très insuffisantes pour qu'on puisse, à partir d'elles seules, et en déduisant $[\Delta C_p]_0^p$ et $[\Delta C_v]_0^p$ des relations d'état, recouvrir l'ensemble du champ pression-température avec une précision admissible.

Les valeurs de χ_Θ , de $\beta_v = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_v$ ou de $C_p - C_v$ en revanche, ne dépendant que des dérivées premières en p, v, Θ , sont données avec une précision déjà meilleure. L'impossibilité où l'on se trouve de créer un réseau de valeurs suffisamment serré incite à utiliser des principes de détermination beaucoup plus souples et simples qui puissent s'adapter à tout le domaine température-pression. On mesure, en général, soit le coefficient de compressibilité isentropique $\chi_s = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_s$, soit $\beta_s = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial \Theta} \right)_s$. Or, on a : $\gamma = \frac{\chi_\Theta}{\chi_s} = \frac{\beta_s}{\beta_v}$. D'autre part $f(p, v, \Theta) = 0$ fournit χ_Θ ou β_v , puis, comme auparavant, $C_p - C_v$ et la variation de C_p et de C_v avec p .

Ces méthodes sont encore plus tributaires des relations d'état puisqu'elles ne donnent même pas une valeur C_p ou C_v qui en soit indépendante. Cependant, les calculs qui aboutissent à la fonction γ équivalente à la connaissance de C_p ou de C_v , ne font intervenir que les dérivées premières relativement précises de p, v, Θ .

Le maillage des mesures à faire dans le plan p, Θ , afin d'éviter les surdéterminations ou les extrapolations hasardeuses, est toujours fourni par l'étude de $\Delta C_p, \Delta C_v$, d'où l'on déduit $\Delta \gamma$.

Le chapitre III est consacré à l'examen critique des méthodes de mesure de χ_s ou de β_s , plus souvent appelées à tort méthodes de mesure de γ . Elles consistent, en général, en la mesure simultanée des variations d'un des couples de variables $p - \Theta$, $p - v$, au cours d'une évolution imposée au gaz, aussi isentropique que possible et infiniment petite. Une variante, relative au couple $p - v$, est très souvent utilisée : elle revient à mesurer un paramètre lié à χ_s ; ce peut être la célérité de propagation d'ondes sonores qui, par leur passage, créent dp et dv , ou la période d'un oscillateur qui impose les variations de volume dv et pour lequel les variations de pression dp se comportent comme des forces de rappel supplémentaires.

De l'examen que nous présentons de ces différentes modalités, ressort une caractéristique qui leur est commune : la disproportion entre la précision qu'on se

propose d'obtenir sur χ_s ou β_s et la précision à exiger sur les mesures. C'est ainsi que, pour une erreur relative de l'ordre de 0,001 sur les premiers, on doit réaliser les erreurs absolues suivantes :

- couple $p - \Theta$: 0,001 degré sur $\Theta \neq 300^\circ \text{ K}$;
- vitesse du son : 10 cm/s sur une célérité $\mathcal{U} \neq 300 \text{ m/s}$;
- période d'un oscillateur : 10^{-3} à 10^{-4} sur une période $T \neq 1 \text{ s}$.

Encore ces chiffres ne concernent-ils que l'erreur de mesure proprement dite; les formules théoriques qui lient χ_s ou β_s et le couple choisi sont ici supposées rigoureuses, comme rigoureusement réalisées les conditions dans lesquelles ces formules ont été établies (adiabaticité, réversibilité).

Or, cette dernière hypothèse n'est pas toujours justifiée. Des corrections peuvent être développées dans certains cas : erreurs dues aux techniques des mesures ou imperfection d'adiabaticité par exemple. Parfois, au contraire, les perturbations atteignent le principe même de la mesure; un exemple typique nous semble être fourni par les déterminations de γ à partir de la célérité des ébranlements sonores ou ultrasonores. La formule classique :

$$(1) \quad \mathcal{U}^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s = \frac{v \gamma}{\chi_\Theta},$$

issue de la théorie des milieux continus ne doit rien à la théorie cinétique. Or, cette dernière fait de l'état du gaz une fonction du temps et ne s'identifie à la première qu'au bout d'un temps infini après une perturbation. Mais, si l'équipartition des trois degrés de translation entre eux est bien atteinte en un temps peu supérieur à la durée d'un libre parcours moyen, l'équilibre des degrés de rotation et de vibration n'est réalisé qu'au bout de quelques 10^3 et 10^6 chocs respectivement. Les expérimentateurs ont employé des fréquences de plus en plus élevées, afin de mieux réaliser l'adiabaticité et la planéité des ondes sonores impliquées par (1); ils se sont alors heurtés à un phénomène nouveau : en fonction de la fréquence, le « spectre » d'un gaz se caractérise par des bandes de maximum d'absorption et de variation de vitesse dont (1) ne rend aucun compte. L'interprétation quantitative de tels phénomènes est encore très délicate, d'autant plus que les déplacements considérables de ces bandes, sous l'influence d'impuretés dont le taux reste catalytique, ne semble pas avoir reçu d'explication sûre, même qualitative.

Afin d'éviter ces difficultés, il nous a paru utile de revenir, pour nos propres déterminations, à des durées d'évolution beaucoup plus longues, quitte à calculer des corrections d'adiabaticité.

La deuxième partie est consacrée à l'exposé du principe de la méthode utilisée, à la description des réalisations expérimentales et à l'examen des différentes perturbations dont le défaut de non-adiabaticité constitue la plus importante. C'est la partie expérimentale du mémoire.

Nous soumettons des volumes de gaz de l'ordre du litre à des compressions et détente sinusoidales, dont le taux ne dépasse pas 1,002 et la fréquence 3 Hz. Ainsi les variations p , v , sont suffisamment petites pour pouvoir être assimilées à des

différentielles et les fréquences assez basses pour qu'on puisse considérer comme excités tous les degrés de liberté de la molécule. La réalisation utilise essentiellement un pendule liquide : c'est une colonne tubulaire en forme de U vertical contenant un liquide peu visqueux dont les oscillations ont une pulsation propre bien définie ω .

Des ballons contenant le gaz d'étude peuvent être reliés aux branches verticales. Les compressions et détentes successives du gaz, engendrées par les oscillations du liquide, créent des forces de rappel qui perturbent la période propre de telle sorte que l'ensemble liquide-gaz peut se définir par une nouvelle pulsation Ω . Nous avons examiné comment Ω était lié au coefficient χ_g du gaz.

Bien que cet appareil rappelle celui utilisé par ASSMANN et ses successeurs, la mise en œuvre se singularise ici par trois caractéristiques essentielles :

1° avant d'utiliser le pendule liquide, modifié par la présence du gaz au-dessus du liquide, il paraît fondamental d'étudier l'oscillateur en lui-même, sous l'angle de la Mécanique des Fluides, surtout lorsqu'un calcul d'erreur élémentaire nous avertit de devoir mesurer les fréquences à 10^{-4} près : pour que cela soit possible, il faut encore que l'amortissement, la stabilité, l'isochronisme du pendule permettent de définir une période à cette précision. Les résultats d'une étude sur les oscillations des liquides peu visqueux ont été utilisés ici et permettent de préciser les conditions dans lesquelles une telle prétention est légitime malgré l'amortissement visqueux, l'hystérésis capillaire et la présence de coudes. Rappelons, en effet, les points suivants :

- a) l'hystérésis capillaire introduit des forces non linéaires de telle sorte que l'oscillateur ne tend à l'isochronisme que pour les grandes amplitudes d'oscillation;
- b) des procédés expérimentaux, comme l'emploi, non de mercure pur, mais d'un amalgame mercure-aluminium, réduisent les effets précédents;
- c) dans ces conditions, les perturbations résiduelles se calculent avec une précision suffisante en traitant le pendule liquide comme un oscillateur à deux degrés de liberté couplés, l'un amorti par des forces non linéaires, l'autre par frottement visqueux pur;
- d) enfin, et toujours pour l'amalgame aluminium-mercure, les perturbations capillaires n'atteignent pas la valeur du rapport $\frac{\omega}{\Omega}$ si les deux pulsations sont mesurées pour la même amplitude A_m d'oscillation, ce qui impose A_m constant.

Cette dernière condition conduit à envisager les moyens de compenser l'amortissement des oscillations;

2° l'obtention d'un mouvement à amplitude constante nous paraît constituer une condition aussi impérative que la précédente à l'emploi de la méthode. Deux procédés ont été mis au point :

- a) l'oscillateur est asservi à un mouvement forcé et l'on construit point par point la courbe de résonance de l'ensemble. A cette fin, on auto-entretient une corde vibrante dont la fréquence est stable à $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ et peut varier de façon continue par modification de la tension; le signal amplifié alimente

une commutatrice dont le mouvement de rotation est transformé en translation sinusoïdale de pulsation Ω_a imposée elle-même à une plate-forme qui porte le tube en U. Des forces d'inertie de la forme $B_a \Omega_a^2 \sin(\Omega_a t + \varphi)$ sont alors développées dans la branche horizontale et entretiennent l'oscillation relative de la colonne.

Cette disposition a l'inconvénient d'entraîner des expériences longues, ce qui n'est pas favorable à la conservation des conditions initiales; il faut, en effet, construire une dizaine de points de la courbe en éliminant les périodes transitoires qui suivent une modification de la fréquence d'asservissement.

Par ailleurs, certaines corrections (viscosité, capillarité) n'ont pas pu être calculées dans ce cas de telle sorte que les valeurs de χ_s mesurées le sont à $\pm 10^{-2}$ environ;

b) on réalise un auto-entretien sur la fréquence propre; comme les fréquences de 2 à 3 Hz se prêtent mal au maniement des courants alternatifs, on entretient par impulsion. Des thyatron déchargent des condensateurs dans le liquide supposé conducteur et soumis conjointement à un champ magnétique de direction convenable; la commande est assurée par des cellules photoélectriques dont le liquide en oscillation masque plus ou moins l'éclairement.

Dans ce cas, nous évaluons les perturbations apportées à la période par la viscosité, la capillarité et les impulsions de telle sorte qu'une précision de $\pm 10^{-3}$ sur χ_s peut être atteinte;

3° les appareils eux-mêmes ont été calculés quant à leurs caractéristiques géométriques et mécaniques. On aperçoit que des conditions multiples entraînent, pour les quelques paramètres dont on dispose, des exigences contradictoires entre lesquelles nous nous sommes efforcé de réaliser le meilleur compromis. Les échanges de chaleur parasites ont été calculés sur la base des pertes par conduction seule, avec une paroi parfaitement perméable à la chaleur, de telle sorte que la couche de gaz en contact est supposée à température constante. Les calculs sont simplifiés du fait qu'on peut admettre la symétrie sphérique.

La troisième et dernière partie groupe les résultats de nos mesures et les conclusions qu'on peut en tirer quant à la valeur de la méthode proposée pour mesurer χ_s . Nous n'avons pas, en effet, cherché dans ce travail, à faire des mesures nombreuses ou étendues dans l'intervalle des températures et des pressions, mais à les faire porter sur quelques corps particulièrement simples; ainsi le χ_θ est connu avec une précision comparable à celle qu'on escompte sur χ_s , pour lequel existent également des bases de références indiscutables. Le calcul des défauts d'adiabaticité a particulièrement retenu notre attention car il constitue un point faible possible de toutes les méthodes à cycles isentropiques « lents ». La correction développée dans la deuxième partie et appliquée à l'hydrogène, que son pouvoir conducteur exceptionnel rend particulièrement sensible au manque d'adiabaticité, se révèle excellente puisqu'on aboutit ainsi à une valeur $\gamma = 1,405$ à 26° C en accord parfait avec les mesures spectroscopiques. La méthode paraît donc parfaitement sûre de ce point de vue.

Quant aux réalisations, elles sont l'une et l'autre adaptées à des buts très différents.

Lorsqu'il s'agit de mesures sur des vapeurs proches de leur liquéfaction, pour lesquelles le χ_θ est mal connu, l'emploi d'oscillations asservies paraît bien indiqué. Ce genre d'entretien des oscillations se prête bien à des mesures assez longues certes, mais faciles, au point qu'il peut être envisagé un appareillage entièrement automatique et enregistreur. Cependant, il ne faut pas espérer une précision supérieure au 1/100 sur χ_s ce qui est, en général, suffisant pour les applications techniques.

Nous avons ainsi mesuré χ_s pour le benzène, l'hexane et l'heptane.

Des mesures faites au moyen d'oscillations auto-entretenues, on peut espérer une précision dix fois supérieure. Sans revenir sur le cas de l'hydrogène, un peu spécial puisqu'il constituait un test des corrections d'adiabaticité, nous obtenons des concordances, limitées aux seules erreurs de mesure, avec les données spectroscopiques pour les triatomiques N_2O et CO_2 . Le fait est très remarquable, pour ce dernier surtout, les méthodes où l'on impose au gaz des évolutions périodiques de fréquence comprise entre 300 Hz et 5 MHz aboutissant à des valeurs excessives de γ . Seule, une mesure de KISTIAKOWSKY et RICE, utilisant une détente de longue durée, se trouve être en accord avec nos propres mesures et avec les données spectroscopiques, ce qui semblerait infirmer les critiques dont elle est l'objet.

Pour les hydrocarbures en C et C_2 , les comparaisons deviennent plus délicates, les mesures spectroscopiques ne concordant pas toujours entre elles; mais nos résultats sont toujours en accord avec l'une au moins de celles-là, les autres valeurs, obtenues par voie thermodynamique, sont généralement plus dispersées. Les points représentatifs dans le plan (γ_θ, Θ) sont parfois éloignés de tout résultat spectroscopique et, par là même, des nôtres.

Enfin, pour les hydrocarbures en C_3 et C_4 , toujours au voisinage des conditions standard de température et de pression, les chiffres publiés pour γ_θ , issus des méthodes expérimentales ou spectroscopiques, sont beaucoup trop dispersés pour qu'on puisse tirer une conclusion : il faut se limiter aux valeurs de χ_s ce qui illustre, une fois de plus, que la détermination de χ_θ , pour être valable, doit se faire directement par voie expérimentale.

Une telle mesure sort du cadre que nous nous étions fixé mais nous voudrions, en terminant, signaler deux extensions que la souplesse des méthodes proposées permet d'envisager :

— on passerait des détentes isentropiques où l'on mesure χ_s aux détentes isothermes, donc à χ_θ sans modification qualitative, en faisant simplement tendre vers l'infini la période des évolutions. L'oscillateur utilisé s'y prête particulièrement bien, les travaux de SACKMANN ayant montré que le pendule liquide conserve ses propriétés lorsque le plan de l'U s'incline jusqu'à devenir quasi horizontal; la composante active de la pesanteur tend alors vers zéro, et la période vers l'infini;

— la réalisation d'un appareil capable de supporter les pressions est envisagée, aucune difficulté de principe ne s'y oppose, au contraire, puisque l'augmentation relative des forces de rappel dues au gaz améliore la précision des mesures.

Je ne voudrais pas terminer sans adresser aux personnes qui m'ont aidée et encouragée, l'expression de ma très profonde reconnaissance : à M. le Professeur J. CABANNES, Membre de l'Académie des Sciences, Directeur du laboratoire de Recherches Physiques où ont été effectuées les expériences, au Directeur du laboratoire de Mécanique Appliquée, M. le Professeur R. THIRY dont les conseils m'ont été particulièrement précieux pour les questions relatives à la Mécanique des Fluides, à M. le Professeur RIBAUD, Membre de l'Académie des Sciences et à M. le Professeur AUBERT, grâce auxquels j'ai pu résoudre certaines difficultés d'ordre thermodynamique.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'aide matérielle de la Faculté des Sciences de Paris et du Centre National de la Recherche Scientifique. J'exprime aux Directeurs de ces organismes, M. le Doyen PÉREZ et M. le Directeur DUPOUY, Membres de l'Académie des Sciences, mes très sincères remerciements.

M. VERNOTTE a bien voulu accueillir cette publication dans la collection qu'il dirige; qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma gratitude.

APPENDICE I

PRÉCISION DES MESURES DANS LES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE γ_s , γ_∞ OU Γ

A. — LES MESURES DE TEMPÉRATURE

C'est le point le plus délicat dans les détente de LÜMMER-PRINGSHEIM, indépendamment des réserves que nous avons faites à leur sujet; la plupart des auteurs utilisent un bolomètre placé au centre du récipient; les déplacements de gaz qui se produisent lors de la détente font limiter la finesse du fil à un micron environ. On a

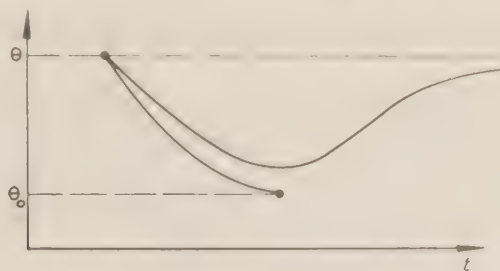


Fig. 45. — Θ en fonction de t
dans la méthode de LÜMMER-PRINGSHEIM

parfois employé des couples thermoélectriques. Admettons qu'ils permettent d'apprécier l'un comme l'autre le millième de degré à l'état statique.

Lors de la détente, l'évolution dynamique de la température introduit des causes d'erreur supplémentaires : l'inertie du bolomètre et du galvanomètre de mesure; pour pallier partiellement celles-ci, on réalise des enregistrements au cours de la détente que l'on prolonge autant qu'on pense ne pas trop nuire à l'adiabaticité. Malgré cela, la température remonte après la détente, et, de par son inertie, l'instrument de mesure n'atteint pas le palier idéal qui représente la température à mesurer (fig. 45).

Par ailleurs le bolomètre perd des calories pour trois causes :

- rayonnement vers le récipient;
- perte par conductibilité le long des fils d'amenée;
- refroidissement par les courants de convection et par l'écoulement.

On est alors conduit à faire des mesures différentielles par rapport à un bolomètre non soumis à la détente, ce qui naturellement commence par doubler l'incertitude d'appréciation.

Ces multiples conditions font qu'il semble difficile de connaître la température moyenne de l'ensemble du gaz à mieux de 1/200 de degré à la fin de la détente et de 1 500 au début. Sans discuter sur ces valeurs que certains considéreront comme très optimistes, et d'autres, comme trop sévères, adoptons-les pour un calcul d'erreur sur une détente générée par une surpression initiale Δp de 3 cm de mercure à partir de la pression atmosphérique; nous admettrons les pressions comme connues avec une erreur absolue inférieure à 1/100 de millimètre de mercure. De la formule (III,12), on tire :

$$(1) \quad \frac{d\Gamma}{\Gamma} = \frac{\Gamma \left[\frac{d\Theta}{\Theta} + \frac{d\Theta_0}{\Theta_0} \right] + (\Gamma - 1) \left[\frac{dp}{p} + \frac{dp_0}{p_0} \right]}{\frac{\Delta p}{p_0}}.$$

Pour l'air, posons $\Gamma = 1,4$ et adoptons $\Theta \neq \Theta_0 \neq 300^\circ \text{ K}$:

$$(2) \quad \frac{d\Gamma}{\Gamma} = \frac{1}{1\,000}.$$

B. — LES MESURES DE PRESSION ET DE VOLUME

Elles sont évidemment moins délicates que les mesures de température; l'on peut même négliger les erreurs faites sur le volume; quant à la pression, tout dépend des circonstances; on peut admettre en moyenne une erreur absolue de l'ordre de 1/100 de millimètre de mercure, si l'on utilise des évolutions pas trop rapides, où l'équilibre de pression dans le gaz a le temps de s'établir à cette même erreur près. Néanmoins le calcul d'erreur sur la formule (III,10) donne :

$$(3) \quad \frac{d\Gamma}{\Gamma} = \frac{\frac{dp}{p} + \frac{dp_0}{p_0} + \Gamma \left[\frac{dV}{V} + \frac{dV_0}{V_0} \right]}{\frac{\Delta p}{p_0}}.$$

Reprenant les mêmes conditions de température et de pression que dans le cas des mesures de température, il vient :

$$(4) \quad \frac{d\Gamma}{\Gamma} = \frac{0,7}{1\,000}.$$

C. — LES MESURES DE LA VITESSE DU SON

Nous laisserons ici de côté toute liaison entre la vitesse du son et Γ , pour nous attacher aux seules difficultés résultant de la mesure. Rappelons seulement que la vitesse cherchée est celle pour la fréquence 0. Or, la formule (III,15) n'est valable que pour une propagation d'ondes planes. On est donc amené à réaliser un compromis entre

les exigences théoriques de basse fréquence et la planéité des ondes sonores se propageant en tuyaux, planéité d'autant mieux réalisée que la fréquence est plus élevée. C'est cette dernière tendance qui a prévalu entre les années 1920-1940. On procède en utilisant des ondes stationnaires dont, en général, on mesure la longueur d'onde, la fréquence étant imposée. Prenons un exemple moyen : l'air à 20° C, une fréquence de 500 kHz, $\lambda = 0,067$ cm, déterminée au micron près, ce qui paraît déjà être une performance. Le calcul d'erreur donne immédiatement :

$$(5) \quad \frac{d \Gamma}{\Gamma} = 2 \frac{d \lambda}{\lambda},$$

$$(6) \quad \frac{d \Gamma}{\Gamma} = \frac{3}{1\,000}.$$

LES PHÉNOMÈNES D'HYSTÉRÈSE CAPILLAIRE

Nous allons résumer brièvement ici des résultats dont l'exposé complet et la théorie sont développés dans un article [55] consacré à l'étude des oscillations des liquides de faible viscosité cinématique dans un tube en U.

A. OSCILLATIONS DU MERCURE PUR DANS UN TUBE EN U

Si l'on s'arrange, par un auto-entretien convenable des oscillations, à compenser l'amortissement et que l'on mesure, pour différentes amplitudes A_m , la période du pendule liquide constitué par le mercure, on obtient la courbe de la *figure 46*, établie pour un diamètre de tube en U égal à 18,5 mm. Des résultats identiques peuvent être obtenus avec la colonne libre, mais avec une précision médiocre; l'auto-entretien est donc hors de cause pour expliquer les variations de période constatées, ce que l'on vérifie également par la théorie. Pour de grandes amplitudes A_m supérieures à 1 cm, les oscillations, fait paradoxal, tendent vers l'isochronisme avec la pulsation classique $\omega_p = \sqrt{\frac{2g}{L}}$; mais pour A_m inférieure à 1 cm, la courbe met en évidence un manque d'isochronisme considérable. En particulier, pour de très faibles amplitudes, de l'ordre de 0,03 cm, les bords du ménisque de mercure restent collés et les oscillations sont alors dues simplement à des déformations de surface, le ménisque oscillant de part et d'autre de sa forme d'équilibre statique avec une pulsation supérieure à ω_p de 25/100 environ; les angles de raccordement varient entre deux valeurs limites θ_{M_L} , θ_{D_L} .

Ce manque d'isochronisme doit être attribué, non à la viscosité, mais à la capillarité ou plus exactement à l'hystérésis des angles de raccordement. En effet, l'angle de raccordement du ménisque de mercure avec la paroi n'est une constante θ_s que pour l'état statique. Lorsque le mercure oscille dans le tube en U, les deux ménisques sont différents et les angles de raccordement, θ_M côté montée et θ_D côté descente, sont tels que :

$$\theta_M < \theta_{M_L}, \quad \theta_{D_L} < \theta_D$$

(voir *fig. 47*). On doit donc introduire dans l'équation des oscillations (IV,2), un nouveau terme égal à la résultante des forces capillaires :

$$(1) \quad F_H = 2 \pi R \sigma (\cos \theta_M - \cos \theta_D),$$

σ , constante capillaire du mercure. θ_M et θ_D , donc F_H , peuvent être calculés, comme fonctions de la vitesse de déplacement du cercle de raccordement, à l'aide des quelques connaissances dont on dispose sur le comportement des ménisques de mercure; on intègre ensuite l'équation des oscillations (IV,2), dans laquelle z est la cote du sommet

du ménisque de gauche (voir *fig. 18*, chap. IV), le plan de référence étant le plan tangent aux ménisques au repos dans les deux branches du tube en U. On est amené alors à distinguer trois temps au cours d'une demi-période :

1° le temps t_1 , correspondant à la montée de $z = 0$ à $z = A_m$, avec frottement visqueux et frottement capillaire donné par (1). Les ménisques des branches gauche et droite ont alors respectivement les formes caractéristiques de la montée et de la descente, avec les angles de raccordement θ_m et θ_D ;

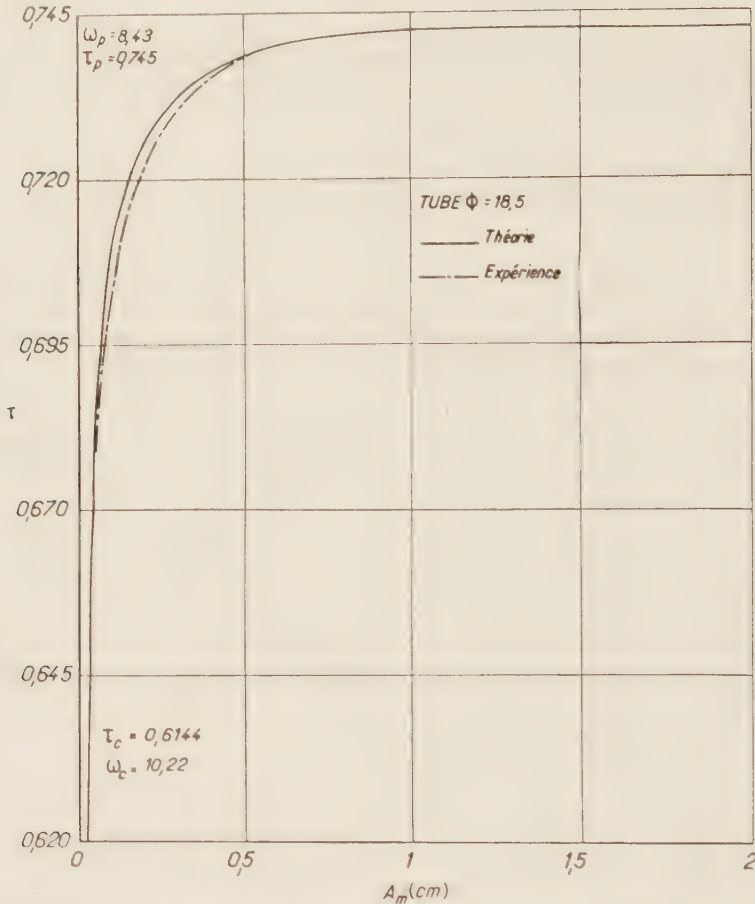


Fig. 46. — Courbe τ en fonction de A_m (cas du mercure pur)

2° le temps t_2 durant lequel les bords des ménisques restent collés (*fig. 48*); la méridienne de gauche évolue vers la forme descente, celle de droite vers la forme montée; z varie de A_m à $A_m - 2 A_c$, avec $A_c = 0,03$ cm;

3° enfin, pendant le temps t_3 , s'effectue la descente de $z = A_m - 2 A_c$ à $z = 0$, avec les mêmes valeurs du frottement qu'en (1).

Lorsque $A_m \geq 2 A_c$, la somme $t_1 + t_2 + t_3$ que nous poserons égale à :

$$(2) \quad t_1 + t_2 + t_3 = \frac{\pi}{\omega_n}.$$

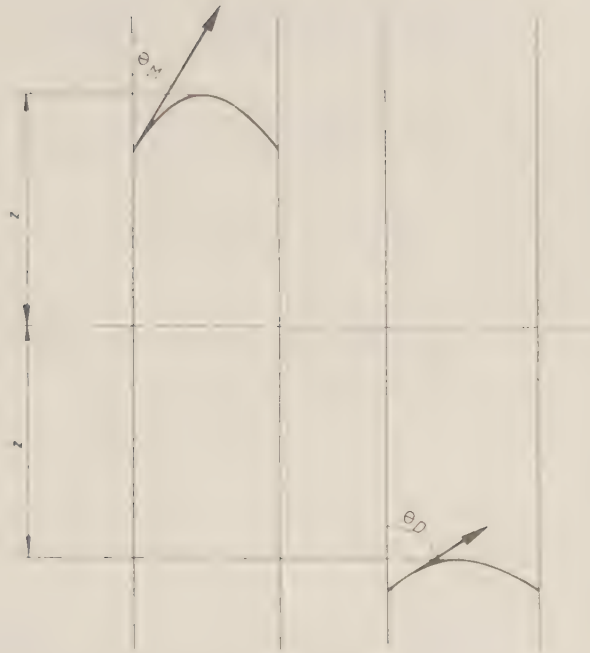


Fig. 47. — Formes des ménisques de mercure pur, côté montée et côté descente

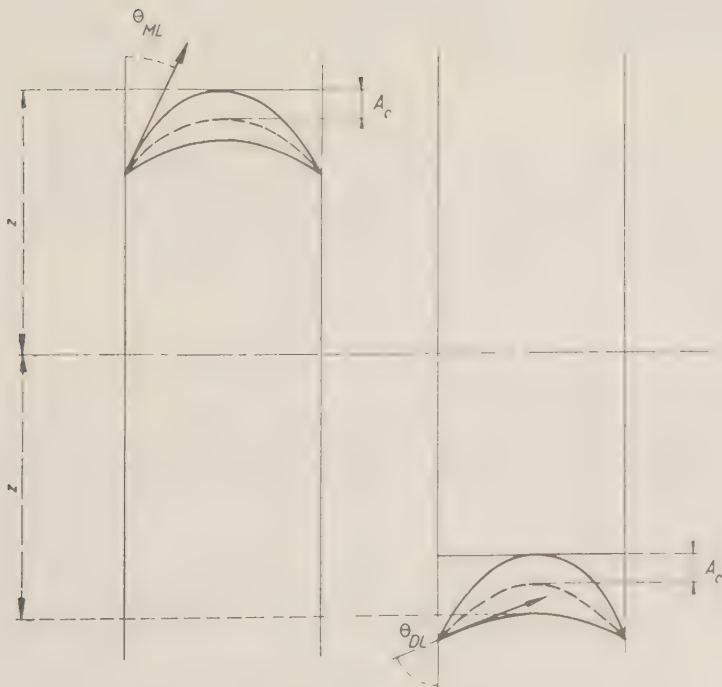


Fig. 48. — Schéma des oscillations à bords collés, cas du mercure pur

calculée en admettant comme seule perturbation les phénomènes capillaires, est alors la durée qui sépare deux passages consécutifs à l'équilibre; ω_H est aussi la pulsation du mouvement d'amplitude A_m auto-entretenu par deux impulsions délivrées à chaque passage à l'équilibre du liquide. Pour un tel mouvement, la courbe théorique de la période $2(t_1 + t_2 + t_3)$ en fonction de A_m est en accord avec les résultats expérimentaux (voir *fig. 46*), ce qui justifie donc les hypothèses de départ.

Toutefois, la théorie ne permet pas de déterminer l'écart entre la pulsation ω_H et la pulsation ω_p du fluide parfait avec une rigueur suffisante. Ce serait du reste, si l'on y parvenait, une amélioration toute fictive; en effet, les constantes capillaires du mercure sont fonctions de l'âge des couches, des impuretés, donc de paramètres dont on ne dispose pas. Par ailleurs, pour $A_m \leq 1$ cm, de petites variations accidentelles, mais inévitables, d'amplitude, lors de l'entretien, changent la période d'une quantité bien supérieure à 10^{-4} T, vu la pente de la courbe période en fonction de A_m dans cette région. Il faut donc chercher un moyen pour atténuer considérablement ce défaut d'isochronisme et, pour cela, restreindre l'intervalle des valeurs possibles pour l'angle de raccordement θ .

B. — EMPLOI DE L'AMALGAME MERCURE-ALUMINIUM

L'emploi de l'amalgame mercure-aluminium a été proposé par ARCHARD [56] pour empêcher le mercure de « coller au verre ». Tout se passe alors comme si le liquide utilisé ne mouillait plus le verre; les angles de raccordement θ_s , θ_M et θ_D deviennent voisins de 0 et non de 180° comme pour les liquides dits « mouillants ». La théorie développée dans le cas du mercure pur se simplifie alors. On peut admettre que, pendant les phases 1 et 3 du mouvement :

$$(3) \quad F_H \neq 0.$$

Mais il n'en reste pas moins qu'une force F_H , même très faible, modifie l'aspect de l'écoulement au voisinage des extrémités, en créant des oscillations à bords collés, d'amplitude A_c beaucoup plus faible que pour le mercure pur, $A_c \neq 0,0015$ cm; l'influence de cette phase 2 sur la période est importante. Les expressions des temps t_1 , t_2 , t_3 , se simplifient et deviennent pour $A_m \gg A_c$, soit $A_m \geq 0,1$ cm :

$$(4) \quad \begin{aligned} \omega_p t_1 &= \frac{\pi}{2}; \\ \omega_p t_3 &= \arcsin \frac{A_m - 2 A_c}{\sqrt{(A_m - 2 A_c)^2 + \frac{z^2}{\omega_p^2}}}; \\ \omega_p t_2 &= \arccos \frac{\frac{A_m - A_c}{1 - \frac{H_s}{R} \cdot 0,4292 + \frac{H_s^2}{R^2} \cdot 0,0959} - A_c}{\frac{A_m - A_c}{1 - \frac{H_s}{R} \cdot 0,4292 + \frac{H_s^2}{R^2} \cdot 0,0959} + A_c}; \end{aligned}$$

avec :

$$\frac{z'_3}{\omega_p^2} = \frac{4 m_c}{M} - \frac{(A_m - A_c) A_c}{1 - \frac{H_s}{R} \cdot 0,4292 + \frac{H_s^2}{R^2} \cdot 0,0959}$$

z'_3 est la vitesse de la colonne au début du temps t_3 , m_c et H_s dépendant uniquement de la forme statique du ménisque. Dans le cas de l'amalgame mercure-aluminium :

$$(5) \quad \frac{m_c}{M} = 1 - \frac{2}{3} \frac{H_s}{R} + \frac{1}{6} \frac{H_s^2}{R^2}$$

et pour $1,2 \text{ cm} \geq R \geq 0,5 \text{ cm}$:

$$(6) \quad H_s \neq 0,190 \text{ cm.}$$

Pour $A_m \leq 1 \text{ cm}$, l'écart $\frac{\omega_H - \omega_p}{\omega_p}$ dépasse $3 \cdot 10^{-4}$ et par conséquent la théorie exposée ci-dessus doit permettre son calcul avec la précision de 3/100 au moins. Cela est à peu près réalisé, mais pour l'utilisation projetée, il vaut mieux utiliser le fait que la mesure de χ_s comporte deux déterminations de pulsation :

- celle ω_p de la colonne liquide proprement dite;
- celle Ω_p de la colonne liquide surmontée dans chacune des branches d'une masse de gaz constante.

En effet, toujours pour l'amalgame mercure-aluminium, si l'on désigne par T_1 , T_2 , T_3 , les durées des phases 1, 2, 3, correspondant au cas des ballons fermés, on remarque que l'introduction du terme de rappel venant de la pression aboutit à changer ω_p en Ω_p dans les formules (4). Par conséquent, pour des amplitudes A_m égales :

$$(7) \quad \begin{aligned} \omega_p t_1 &= \Omega_p T_1; \\ \omega_p t_2 &= \Omega_p T_2; \\ \omega_p t_3 &= \Omega_p T_3. \end{aligned}$$

D'où :

$$(8) \quad \frac{t_1 + t_2 + t_3}{T_1 + T_2 + T_3} = \frac{\Omega_p}{\omega_p} = \frac{\Omega_H}{\omega_H},$$

ω_H et Ω_H sont les pulsations, respectivement à ballons ouverts et fermés, du mouvement auto-entretenu par deux impulsions, la capillarité étant la seule cause de perturbation de la période.

Une dernière caractéristique à envisager est la stabilité des périodes; de petites variations ΔA_m , au cours d'un auto-entretien étant inévitables, il faut établir leurs conséquences sur $t_1 + t_2 + t_3$ ou sur $T_1 + T_2 + T_3$. Imposons-nous :

$$(9) \quad \left| \frac{\Delta(t_1 + t_2 + t_3)}{t_1 + t_2 + t_3} - \frac{\Delta(T_1 + T_2 + T_3)}{T_1 + T_2 + T_3} \right| \leq 10^{-5},$$

Soit :

$$(10) \quad \Delta \omega_p (t_1 + t_2 + t_3) = |\Delta \Omega_p (T_1 + T_2 + T_3)| \leq \pi \cdot 10^{-5}.$$

Le calcul d'erreur sur les expressions (4) conduit à :

$$\frac{\Delta (\omega_p t_1)}{\Delta A_m} = \frac{\Delta (\Omega_p T_1)}{\Delta A_m} = 0;$$

$$\frac{\Delta (\omega_p t_2)}{\Delta A_m} = \frac{\Delta (\Omega_p T_2)}{\Delta A_m}$$

$$(11) \quad \frac{\Delta (\omega_p t_3)}{\Delta A_m} = \frac{\Delta (\Omega_p T_3)}{\Delta A_m}$$

$$\frac{m_c M \cdot A_c}{(A_m - A_c) \left(1 - 0,4292 \frac{H_s}{R} + 0,0959 \frac{H_s^2}{R^2} \right)} \cdot \frac{A_m}{1 - 0,4292 \frac{H_s}{R} + 0,0959 \frac{H_s^2}{R^2} + A_c}$$

Et, par conséquent, (10) s'écrit aussi :

$$(12) \quad \Delta A_m \leq \frac{\pi \cdot 10^{-5}}{\frac{A_c}{(A_m - A_c) \left(1 - 0,4292 \frac{H_s}{R} + 0,0959 \frac{H_s^2}{R^2} \right)} \times G}$$

avec :

$$G = \frac{\frac{m_c}{M} \cdot A_m}{\frac{m_c}{M} (A_m - A_c) A_c} \cdot \frac{1}{1 - 0,4292 \frac{H_s}{R} + 0,0959 \frac{H_s^2}{R^2} + (A_m - 2 A_c)^2} \cdot \frac{A_m - A_c}{1 - 0,4292 \frac{H_s}{R} + 0,0959 \frac{H_s^2}{R^2} + A_c}$$

La courbe (fig. 49), ΔA_m en fonction de A_m , délimite, pour $R = 1,15$ cm (appareils 1 et 2), les deux domaines de l'inégalité (12); elle n'est tracée que pour $0,1$ cm $\leq A_m \leq 1$ cm; la limite inférieure a été fixée par les hypothèses sur lesquelles est fondé ce calcul, la limite supérieure par les considérations développées

chapitre IV. L'expérience montre qu'on peut réaliser la constance des amplitudes à $\Delta A_m = \pm 0,005$ cm près, indépendamment de leurs valeurs. Le tracé de la droite correspondante interdit l'emploi d'amplitudes inférieures à 0,2 cm.

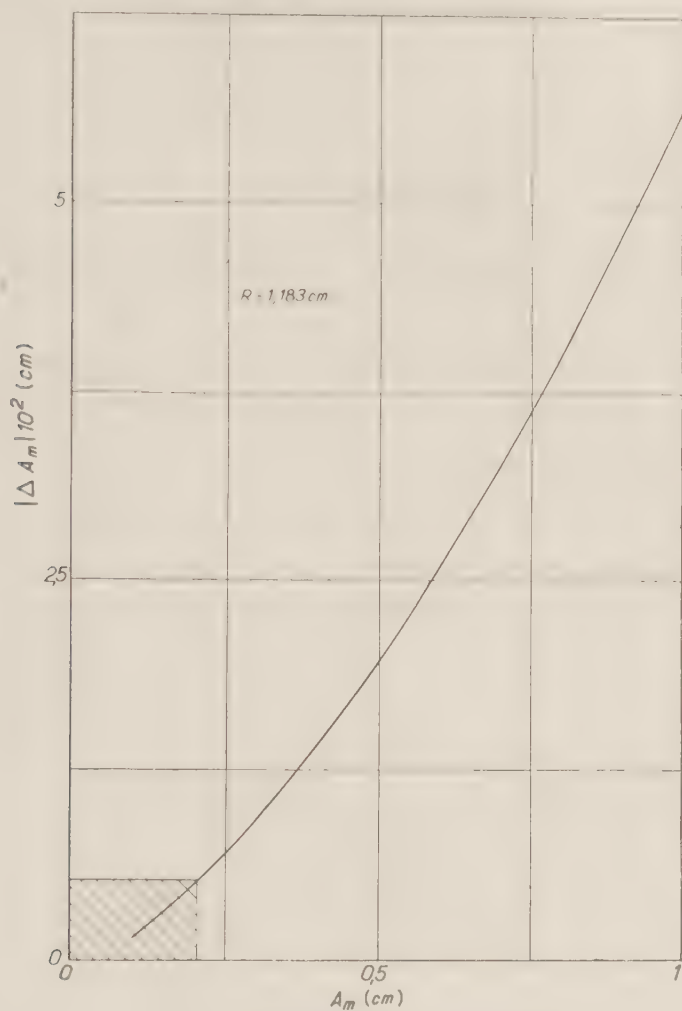


Fig. 49. — Courbe $|\Delta A_m|$ en fonction de A_m ,
cas de l'amalgame mercure-aluminium

En résumé, en réalisant pour les oscillations, tant à ballons ouverts que fermés, des amplitudes égales comprises entre 0,2 cm et 1 cm, il est inutile de rechercher ω_p et Ω_p , puisque, pour la mesure projetée de χ_s , ces deux quantités n'interviennent que par leur rapport et que l'on a :

$$\frac{\Omega_H}{\omega_H} = \frac{\Omega_p}{\omega_p}.$$

BIBLIOGRAPHIE

OUVRAGES GÉNÉRAUX

- [I] RIBAUD. — *Constantes thermodynamiques des gaz aux températures élevées*, Pub. Sci. Tech. Ministère Air, Paris, n° 266.
- [II] BRUN. — *Les chaleurs spécifiques*, Librairie Armand Colin.
- [III] GUINIER. — *Éléments de Physique Moderne Théorique*, Bordas, 1950.
- [IV] JUSTI. — *Chaleur spécifique, enthalpie, entropie et dissociation des gaz industriels*, Berlin, 1938 (traduction S.D.I.T., n° 4201).
- [V] ROCARD. — *Thermodynamique*, Masson et Cie, 1952.
- [VI] BRUHAT. — *Thermodynamique*, Masson et Cie, 1942.
- [VII] FOCH. — *Introduction à la Mécanique des Fluides*, Collection Armand Colin, 1941.
- [VIII] PARTINGTON et SHILLING. — *The specific heats of gases*, London, 1924.
- [IX] EUCKEN. — *Handbuch der Experimental Physik*, Wein et Harms, 1929.

*
* * *

- [1] GIAUQUE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 54 (1932), p. 1731.
- [2] JOHNSTON. — *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 56 (1934), p. 1045.
- [3] GIAUQUE et EGAN. — *J. Chem. Phys.*, t. 5 (1937), p. 45.
- [4] GORDON. — *J. Chem. Phys.*, t. 2 (1934), pp. 65, 549.
- [5] VOLD. — *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 57 (1935), p. 1192.
- [6] CROSS. — *J. Chem. Phys.*, t. 3 (1935), p. 825.
- [7] TRAUTZ. — *Z. Physik*, t. 89 (1934), p. 1.
- [8] KNOBLAUCH. — *Z.S. Ver. d. Ing.*, 59 (1915), pp. 376, 400.
- [9] OSBORNE. — *Sci. Pap. Bur. Stand.*, t. 20 (1925), p. 65.
- [10] HENRY. — *Proc. Roy. Soc.*, Londres (A), t. 133 (1931), p. 492.
- [11] J. A. BEATTIE et O. C. BRIDGMAN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 49 (1927), p. 1665; t. 50 (1928), p. 3133, p. 3151.
- [12] EDMISTER. — *Ind. Eng. Chem.*, vol. 30 (1938), p. 352.
- [13] DEMING et SHUPE. — *Phys. Rev.*, 37 (1931), p. 638.
- [14] WITKOWSKI. — *Phil. Mag.*, 41 (1896), p. 288; 42 (1896), p. 1.
- [15] KOCH. — *Tables V.D.I. de la vapeur d'eau*, Berlin (1937).
- [16] KNOBLAUCH. — *Z.S. Ver. d. Ing.*, 66 (1922), p. 418.
- [17] } REGNAULT. — *Mém. de l'Acad.*, 26 (1862), p. 1.
 } LUSSANA. — *Nuov. Cim.*, 36 (1894), p. 5.
- [18] HEUSE. — *Ann. Physik.*, t. 59 (1919), p. 86.
- [19] MILLAR. — *J. Am. C. S.*, 45 (1923), p. 874.

- [20] ROEBUCK. — *Proc. Amer. Acad.*, t. 60 (1925), p. 537; t. 64 (1930), p. 287.
- [21] LEDUC. — *Ann. de Chimie et Physique*, 8^e série, t. 28 (1913), p. 579.
- [21 bis] LEDUC. — *Journal de Physique* (1916).
- [22] DÉJARDIN. — *C.R.*, 168 (1919), p. 161.
- [23] MANOEUVRIER. — *Thèse de doctorat*, Paris (1895).
- [24] FOURNIER. — *C.R.*, 124 (1897), p. 183; 123 (1896), p. 228.
- [25] GUÉRITOT. — *C.R.*, 154 (1912), p. 589.
- [26] WORTHING. — *Phys. Rev.*, 32 (1911), p. 243; 33 (1911), p. 217.
- [27] CLÉMENT et DESORMES. — *Obs. sur la Physique* (1819), pp. 89, 321, 428.
- [28] KOHLRAUSCH. — *Ann. Phys.*, 136 (1869), p. 618.
- [29] RÖNTGEN. — *Ann. Phys.*, 141 (1870), p. 552; 148 (1873), p. 580.
- [30] HIRN. — *Ann. Chimie et Phys.*, 11 (1867), p. 5.
- [31] LÜMMER et PRINGSHEIM. — *B.A. Reports* (1894), p. 565.
- [32] MAKOWER. — *Phil. Mag.*, 5 (1903), p. 226.
- [33] PARTINGTON. — *Phys. Zeit.*, 14 (1913), p. 969; *Proc. Roy. Soc., A*, 100 (1921), p. 27.
- [34] BRINKWORTH. — *Phil. Trans., A*, 215 (1915), pp. 383, 400.
- [35] EUCKEN et VON LÜDE. — *Z. Phys. Chem., B*, t. 5 (1929), p. 413.
- [36] KISTIAKOVSKY et RICE. — *J. Chem. Phys.*, 8 (1940), pp. 610, 618.
- [37] KUNDT. — *Ann. Phys.*, 127 (1866), p. 497; 135 (1868), pp. 337, 527.
- [38] GEIGER. — *Verh. d. deut. Phys. Ges.*, 9 (1907), p. 657.
- [39] THIESEN. — *Ann. Phys.*, 24 (1907), p. 401; 25 (1908), p. 506.
- [40] QUINCKE. — *Ann. Phys.*, 63 (1897), p. 66.
- [41] PIERCE. — *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, vol. 60 (1925), p. 271.
- [42] SHERRATT et GRIFFITHS. — *Proc. Roy. Soc., Londres, A*, t. 147 (1934), p. 292; t. 156 (1936), p. 504.
- [43] EUCKEN et BECKER. — *Z. Phys. Chem., B*, t. 20 (1932), p. 467.
- [44] LORD RAYLEIGH. — *Theory of sound*.
- [45] KNESER. — *Ann. der Phys.*, 11 (1931), p. 777.
- [46] HERZFELD et RICE. — *Phys. Rev.*, 31 (1928), p. 691.
- [47] LORENTZ. — *Arch. Neerl. Sci. exact. Natur.*, 16 (1880), p. 1.
- [48] STEWART. — *Phys. Rev.*, 69 (1946), p. 632.
- [49] LÉONARD. — *Journ. Acoust. Soc. Amer.*, 12 (1940), p. 241.
- [50] PETRALIA. — *Nuovo Cimento*, suppl. vol. IX, série IX (1952).
- [51] CLARK et KATZ. — *Can. J. of Research*, 18 A (1940), p. 23.
- [52] ASSMANN. — *Ann. Phys.*, 85 (1852), p. 1.
- [52 bis] MÜLLER. — *Ann. Phys.*, 11 (1903), p. 331.
- [53] PARODI. — *C.R.*, 218 (1944), p. 311.
- [54] VALENSI et VON KARMANN. — *C.R.*, 227 (1948), p. 105.
- [55] M^{me} HUETZ-AUBERT et J. HUETZ, Sous presse, même collection.
- [56] ARCHARD. — *J. Scient. Inst. G. B.*, 29 (1952), p. 412.
- [57] RICHARDSON. — *Proc. Phys. Soc., London*, t. 42 (1929), p. 1.
- [58] SEXL. — *Ann. Phys.*, 87, série 4 (1928), p. 570.
- [59] HAAG. — *Les mouvements vibratoires*, Presses Universitaires (1952).
- [60] JATKAR. — *Ind. Inst. Sci.*, 2 (1937), pp. 1-11.
- [61] AUBERT. — *Sur les tensions de vapeur des corps purs*, Annales des Mines et des Carburants (1945).

- [62] AUBERT. — *Sur les chaleurs latentes de vaporisation*, Annales des Mines et des Carburants (1945).
 - [63] CLARK et KATZ. — *Can. J. Research*, A, 21 (1943), pp. 1-7.
 - [64] EUCKEN et PARTS. — *Götting. Nachr.* (1932), p. 274.
 - [65] *Circular C 161*, Nat. Bur. of Standards, Washington (1948).
 - [66] GORDON et BARNES. — *J. phys. Chem.*, t. 36 (1932), p. 2601.
 - [67] SAGE, WEBSTER et LACEY. — *Ind. Eng. Chem.*, t. 29 (1937), pp. 1188 et 1309.
 - [68] KASSEL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 56 (1934), p. 1838.
 - [69] PARTINGTON et CANT. — *Phil. Mag.*, 43 (1922), pp. 369-80.
 - [70] SHILLING. — *Phil. Mag.*, 3 (1927), pp. 273-301.
 - [71] KING et PARTINGTON. — *Phil. Mag.*, 9 (1930), pp. 1020-26.
 - [72] HUBBARD et HODGE. — *J. Chem. Phys.*, 5 (1937), pp. 978-79.
 - [73] KISTIAKOWSKI et RICE. — *J. Chem. Phys.*, 7 (1939), p. 281.
 - [74] PARTINGTON et SHILLING. — *Phil. Mag.*, 45 (1923), p. 416.
 - [75] KEMP et PITZER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 59 (1937), p. 276.
 - [76] EUCKEN et WEIGERT. — *Z. physik. Chem.*, B, t. 23 (1933), p. 265.
 - [77] JUSTI et LÜDER. — *Forsch. Ing. Wes.*, t. 6 (1935), p. 209.
 - [78] BEECK. — *J. Chem. Phys.*, 4 (1936), p. 680.
-

Propositions données par la Faculté

LA DISPERSION DES ONDES ACOUSTIQUES
DANS LES GAZ MONOATOMIQUES

Vu et approuvé :

Paris, le 2 février 1956.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.



IMPRIMERIE



IMPRIMERIE